

TEKNILLINEN KORKEAKOULU

Rakennus- ja ympäristötekniikan osasto

Vesihuoltotekniikan laboratorio

RIINA LIIKANEN

KEMIALLINEN SAOSTUS NANOSUODATUKSEN ESIKÄSITTELYNÄ

Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi  
diplomi-insinöörin tutkintoa varten Espoossa 18.2.1999

Työn ohjaaja: DI Jukka Yli-Kuivila  
Työn valvoja: Prof. Risto Laukkanen

TEKNILLINEN KORKEAKOULU  
Rakennus- ja ympäristötekniikan  
osaston kirjasto

## TEKNILLINEN KORKEAKOULU

Tekijä:	Riina Liikanen		
Työn nimi:	Kemiallinen saostus nanosuodatuksen esikäsittelynä		
Päivämäärä:	18.2.1999	Sivumäärä:	116 sivua
Osasto:	Rakennus- ja ympäristötekniikka		
Professuuri:	Vesihuoltotekniikka	Koodi:	Yhd-73
Työn valvoja:	Prof. Risto Laukkanen		
Työn ohjaaja:	DI Jukka Yli-Kuivila		

Kemiallinen saostusprosessi on yleisin Suomen pintavesilaitoksilla käytössä oleva vedenkäsittelymenetelmä. Tiukentuneet veden laatuvaatimukset edellyttävät näiden vanhojen laitosten toiminnan tehostamista. Nanosuodatuksella saadaan tuotettua orgaanisen ja mikrobiologisen aineksen poiston suhteen erittäin korkealaatuista, laatuvaatimukset täyttävää vettä, joten se voidaan liittää kemiallisen saostusprosessin jälkeen vedenkäsittelyn viimeisteleväksi vaiheeksi.

Nanosuodatuskalvojen tukkeutuminen on prosessin tehokasta ja taloudellista käyttöä rajoittava tekijä. Kalvojen tukkeutuminen riippuu voimakkaasti paitsi kalvon rakenteesta ja kalvovyksikön ajotavasta, luonnollisesti myös prosessin syöttöveden laadusta. Nanosuodatusta edeltävän kemiallisen saostusprosessin optimointi sellaiseksi, että kemiallisesti saostettu syöttövesi on ominaisuuksiltaan mahdollisimman vähän nanosuodatuskalvoja tukkivaa, onkin prosessiyhdistelmän käytön ehdoton edellytys.

Tässä tutkimuksessa on haettu Espoon Dämmanin pintavesilaitoksen raakaveden optimaalista kemiallisen saostuksen saostuskemikaalia, kemikaaliannosta ja saostus-pH:ta käsitellyn veden kalvon tukkeuttamispotentiaalin perusteella. Eri kemikaalein ja kemikaaliannoksien eri saostus-pH:issa käsiteltyjen vesien kalvontukkeuttamispotentiaalia on arvioitu veden MFI- ja SDI-arvojen perusteella.

Tutkimuksessa havaittiin, että alhaisimmat MFI:n ja SDI:n arvot saavutettiin Kempac 20-saostuskemikaalilla. Alhaisin saavutettu MFI-arvo oli 2,1 s/l<sup>2</sup> Kempac 20-annoksella 111 mg/l saostus-pH:ssa 6,6. Tämän MFI-arvon perusteella käsitelty vesi soveltuu nanosuodatuksen syöttövedeksi. Alhaisin SDI-arvo, 5,5 saavutettiin samalla kemikaaliannoksella ja samassa saostus-pH:ssa kuin pienin MFI-arvokin. Veden SDI-arvon pitäisi olla alle 5, jotta se soveltuisi nanosuodatuksen, joten SDI:n perusteella tutkimuksessa kemiallisesti saostamalla käsitellyt vedet eivät sovellu nanosuodatuksen. Tutkimustulosten perusteella ei voida antaa veden MFI- tai SDI-arvojen mukaan selkeitä optimaalisia kemikaaliannoksia tai saostus-pH:ita nanosuodatusta edeltävään kemialliseen saostukseen.

Tutkimuksessa havaittiin, että veden MFI- ja SDI-arvot korreloivat selvästi keskenään, mutta MFI:n tai SDI:n korrelaatiota veden TOC-pitoisuuden, UV-absorbanssin, sameuden tai alumiini- tai rautapitoisuuden suhteen ei havaittu.

Avainsanat: vedenkäsittely, kemiallinen saostus, nanosuodatus, MFI, SDI



## HELSINKI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Author:	Riina Liikanen		
Thesis:	Coagulation as a Pre-treatment for Nanofiltration		
Date:	18.2.1999	Number of pages:	116
Department:	Civil and Environmental Engineering	Code:	Yhd-73
Professorship:	Environmental Engineering		
Supervisor:	Professor Risto Laukkanen		
Instructor:	M. Sc. (Eng.) Jukka Yli-Kuivila		

Coagulation is currently the most widely used water treatment process in Finnish surface waterworks. Stringent water quality standards force these old waterworks to improve their operation. Nanofiltration is able to reduce the organic and microbiological load of the treated water well below the tap water quality standards. Since the high quality of nanofiltered water nanofiltration is an attractive option to be added as a refining phase after conventional chemical water treatment process.

Fouling of the nanofiltration membranes is a significant factor reducing possibilities to effectively and economically utilise nanofiltration process. Membrane fouling is strongly affected by membrane characters, nanofiltration unit operation practice and naturally by process feed water quality. Optimisation of the coagulation process to produce nanofiltration feed water with as low membrane fouling capacity as possible is of primary importance in using coagulation as a pre-treatment for nanofiltration.

In this study, the ideal coagulant, coagulant dosage and coagulation pH was examined for the Dämman surface waterworks raw water according to product water membrane fouling capacity. The tendency of differently treated coagulated waters to foul nanofiltration membranes was estimated by MFI and SDI values of the water.

It was concluded from this study that coagulation with Kempac 20-coagulant produced water with lowest MFI and SDI values. The lowest measured MFI-value was  $2,1 \text{ s/l}^2$  when Kempac 20 dose of 111 mg/l at coagulation pH of 6,6 was used. This MFI-value indicates that coagulated water is suitable nanofiltration feed water. The lowest SDI-value, 5.5 was attained with Kempac 20-dose of 111 mg/l at coagulation pH of 6,6 as well. Since the SDI value of the nanofiltration feed water should be below 5, the coagulated waters in the study are not applicable for nanofiltration on account of SDI values. Concluding the results of the study, no definite values for either optimal coagulant dosage nor coagulation pH were attained for the application of coagulation as a pre-treatment for the nanofiltration process.

The results of the study suggests a clear correlation between MFI and SDI values of the water. On the other hand no clear correlation between MFI or SDI value and the TOC-concentration, UV-absorption, turbidity or aluminium or iron concentration of the water was recognised.

Keywords: water treatment, coagulation, nanofiltration, MFI, SDI

## SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ.....	2
ABSTRACT.....	3
SISÄLLYSLUETTELO.....	4
SYMBOLILUETTELO.....	7
ESIPUHE.....	8
 1. JOHDANTO.....	 9
1.1 Tutkimuksen tausta.....	9
1.2 Tutkimusongelma .....	10
1.3 Tutkimuksen tavoitteet.....	10
1.4 Tutkimuksen rajaukset .....	10
 2. KEMIALLISTESTI SAOSTETUN VEDEN SOVELTUVUUS NANOSUODATUKSEN SYÖTTÖVEDEKSI .....	 11
2.1 Nanosuodatuksen syöttöveden laatuvaatimukset .....	11
2.1.1 Nanosuodatus talousvedenkäsittelyprosessina.....	11
2.1.2 Nanosuodatuskalvojen tukkeutuminen.....	12
2.1.3 Veden laadun soveltuvuus nanosuodatukseseen.....	19
2.1.4 Syöttöveden esikäsittely .....	24
2.2 Kemiallinen saostus nanosuodatuksen esikäsittelynä.....	28
2.2.1 Kemiallinen saostusprosessi .....	28
2.2.2 Kemiallinen saostus nanosuodatuksen esikäsittelynä .....	34
2.2.3 Kemiallinen saostus verrattuna muihin esikäsittelymenetelmiin.....	39
 3. TUTKIMUSMENETELMÄT.....	 40
3.1 Olosuhteet.....	40
3.2 Astiakokeet flokkulaattorissa (astiakokeet) .....	42
3.2.1 Periaate .....	42
3.2.2 Kokeiden suoritus.....	42
3.2.3 Käytetyt kemikaalit .....	44
3.2.4 Suoritetut analyysit.....	47

3.3	Astiakokeet saavissa (saavikokeet).....	50
3.3.1	Periaate .....	50
3.3.2	Kokeen suoritus.....	51
3.3.3	Käytetyt kemikaalit .....	54
3.3.4	Suoritettut analyysit.....	55
3.4	Tulosten tarkastelussa käytetyt tilastolliset menetelmät .....	60
4.	TULOKSET .....	62
4.1	Flokkulaattorilla suoritettujen astiakokeiden tulokset .....	62
4.1.1	Yleistä.....	62
4.1.2	ALG.....	63
4.1.3	Kempac 20 .....	65
4.1.4	Finnferri .....	68
4.1.5	PIX-115 .....	71
4.1.6	PIX-322 .....	74
4.1.7	Yhteenveto.....	77
4.2	Saavissa suoritettujen astiakokeiden tulokset.....	79
4.2.1	Kempac 20 .....	79
4.2.2	Finnferri .....	83
4.2.3	MFI:n ja SDI:n riippuvuus toisistaan ja veden laadusta.....	87
5.	TULOSTEN TARKASTELU .....	95
5.1	Käsitellyn veden soveltuvuus nanosuodattukseen.....	95
5.2	Saavutettujen puhdistustulosten arviointi.....	96
5.2.1	Yleiset huomiot puhdistustuloksista.....	96
5.2.2	Saostuskemikaaliannoksen vaikutus puhdistustulokseen.....	98
5.2.3	Saostus-pH:n vaikutus puhdistustuloksiin .....	100
5.3	MFI- ja SDI-arvojen välinen korrelaatio.....	101
5.4	MFI:n ja SDI:n korrelaatio veden laadun kanssa .....	102
5.5	Mahdollisia virhelähteitä.....	104
5.5.1	MFI:n ja SDI:n määrittäminen.....	104
5.5.2	pH:n säädön vaikeus.....	105
5.5.3	Raakavesiotosten laatu ja säilytyksen vaikutus .....	105



6.	JOHTOPÄÄTÖKSET.....	106
7.	SUOSITUKSET .....	107
	LÄHDELUETTELO.....	109
	LIITTEET.....	115

**SYMBOLILUETTELO**

MFI	Modified Fouling Index, muunnettu hienoainesindeksi
MPFI	Mini Plugging Factor Index, tukkeutumisindeksi
MWCO	Molecular Weight Cut Off, molekyylipainon leikkausluku
NOM	Natural Organic Matter, luonnon orgaaninen aines
SDI	Silt Density Index, hienoainesindeksi
TOC	Total Organic Carbon, orgaaninen kokonaishiili

## ESIPUHE

Tämä tutkimus on osa laajempaa Teknillisen korkeakoulun vesihuoltolaboratorion tutkimusprojektia, jossa selvitetään nanosuodatuksen käytön optimointia talousveden valmistuksessa Suomen olosuhteissa. Tutkimus on esiselvitys kemiallisesti saostetun veden soveltuvuudesta nanosuodatuksen. Kemiallisesti käsitellyn veden soveltuvuutta nanosuodatuksen arvioitiin saostetun veden kalvontukkeuttamispotentiaalin perusteella. Nanosuodatuskalvojen toimintaan vaikuttavien monimutkaisten prosessien vuoksi prosessin syöttöveden ominaisuuksien perusteella voidaan tehdä vain suuntaa antavia johtopäätöksiä nanosuodatusprosessin toimivuudesta kyseisellä vedellä, joten pilot-mittakaavan kokeita vaaditaan tässä tutkimuksessa saatujen tulosten tueksi.

Tutkimusraportin ensimmäinen luku perustuu kirjallisuusviitteisiin, ja siinä keskitytään nanosuodatuksen prosessin syöttövedelle asettamiin vaatimuksiin sekä kemiallisen saostuksen mahdollisuuksiin vastata näihin vaatimuksiin. Raportin kokeellinen osa perustuu Teknillisen korkeakoulun vesihuoltolaboratoriossa syys-joulukuussa 1998 suoritettuihin astiamittakaavan saostuskokeisiin sekä kokeiden perusteella tehtyihin johtopäätöksiin.

Työn päärahoittaja oli Kemira Chemicals Oy, jolle parhaat kiitokset. Erityiskiitokset Kemira Chemicals Oy:n Eija Laineelle ja Anne Hellstenille astiakokeiden suunnittelun avustamisesta sekä saostuskemikaalien toimittamisesta.

Suurkiitos kuuluu myös koko Teknillisen korkeakoulun vesihuoltolaboratoriolle avustamisessa työn eri vaiheissa. Risto Laukkaselle, Ari Järviselle, Ville Härmälle ja Jukka Yli-Kuivilalle kiitokset avusta työn kokeellisen osan suunnittelussa ja Aino Peltolalle ja Kari Lingmanille avusta kokeiden ja laboratorioanalyysien suorittamisessa.

Espoossa 18.2.1999

Riina Liikanen



# 1. JOHDANTO

## 1.1 Tutkimuksen tausta

Talousveden valmistuksen ensisijainen tavoite on sekä mikrobiologisesti, kemiallisesti että fysikaalisesti moitteettoman veden tuottaminen. Lisääntyvä tieto veden sisältämien aineiden terveysvaikutuksista, sekä tätä kautta tiukentuvat laatukriteerit asettavat paineita nykyisten vesilaitosten prosessien tehostamiselle. Veden mikrobiologisesti korkea laatu on hygienian kannalta veden tärkein laatukriteeri. Talousveden mikrobiologinen laatu on voimakkaasti riippuvainen paitsi vedenkäsittelyn kyvystä poistaa mikrobeja, myös tuotetun veden orgaanisen aineksen määrästä ja laadusta. Vedenkäsittelyssä onkin ensisijaisen tärkeää poistaa vedestä sekä terveydelle haitalliset mikrobit, että niiden ravinnonlähteeksi sopiva orgaaninen aines. Orgaaninen aines voi lisäksi reagoida vedenkäsittelykemikaalien kanssa muodostaen mutageenisia ja karsinogeenisiä yhdisteitä.

Useimmissa tapauksissa laitoksen toiminnan parantaminen onkin tarpeellista tuotetun veden orgaanisen aineksen poiston takia. Yleensä laitoksen toiminnan tehostaminen on taloudellisinta järjestää jo olemassa olevaa prosessia tehostamalla, esimerkiksi lisäämällä prosessiin ns. viimeistelevä puhdistusvaihe. Tällaisena viimeistelevänä prosessin jatkona on käytetty yleisesti aktiivihiili- ja hidassuodatusta, mutta viimeisen vuosikymmenen aikana myös kalvotekniikat, esimerkiksi nanosuodatus ovat yleistyneet tässä tarkoituksessa.

Tällä hetkellä Suomen pintavesilaitoksilla yleisimmin käytössä oleva käsittelyprosessi on kemiallinen saostus, johon on liitetty laskeutukseen tai flotaatioon perustuva flokkien erotus käsittelystä vedestä, sekä suodatus rakeisen aineksen läpi jäännösflokkien erottamiseksi. Kemialliseen saostukseen ja toisaalta nanosuodatuslaitteiston toimintaan liittyvien monimutkaisten prosessien johdosta kemiallisen saostusprosessin räätälöinti nanosuodatusta silmällä pitäen on ehdoton edellytys nanosuodatuksen käyttöönotolle tämän tyyppisten laitosten viimeistelevänä käsittelynä. Erityisesti nanosuodatuskalvojen tukkeutuminen aiheuttaa rajoituksia tekniikan taloudelliselle hyödyntämiselle.

## 1.2 Tutkimusongelma

Liitettäessä nanosuodatusprosessi perinteisen pintaveden käsittelyprosessin jatkoksi, nanosuodatuksen esikäsittelyprosessina toimivan kemiallisen saostusprosessin optimointi nanosuodatusta silmällä pitäen on ehdoton edellytys laitoksen taloudelliselle ja kestäväälle toiminnalle.

Tässä tutkimuksessa optimoidaan kemiallista saostusprosessia Dämmanin pintavesilaitoksen vedelle veden kalvojen tukkeuttamispotentiaalin perusteella. Kemiallisen saostuksen optimointi nanosuodatuksen esikäsittelynä ei välttämättä ole verrannollinen kemiallisen saostuksen optimointiin orgaanisen aineksen poiston tai jäännösmetallipitoisuuden suhteen, joten käsittelyn tehokkuuden arviointiin tarvitaan perinteisestä poikkeavia parametrejä. Veden hienoaainesindeksi (Silt Density Index, SDI) ja muunnettu hienoaainesindeksi (Modified Fouling Index, MFI) ovat kalvon tukkeutumista kuvaavia veden laatuarvoja, joita käytettiin kemiallisen saostusprosessin arviointikriteereinä tässä tutkimuksessa.

## 1.3 Tutkimuksen tavoitteet

Tutkimuksen tavoitteet tärkeysjärjestyksessä ovat:

1. Arvioida kemiallisesti saostetun veden soveltuvuutta nanosuodatuksen syöttövedeksi
2. Löytää nanosuodatusta edeltävään kemialliseen saostukseen parhaiten soveltuvat kemikaalit, sekä optimaaliset kemikaaliannokset ja saostus pH:t Dämmanin pintavesilaitoksen vedelle MFI- ja SDI-arvojen perusteella.
3. Selvittää käsitellyn veden MFI- ja SDI-arvojen mahdollinen riippuvuus veden erilaisista laatuarvoista.

## 1.4 Tutkimuksen rajaukset

Tutkimukseen otettiin mukaan viisi erilaista saostuskemikaalia, jotka edustavat hyvin tällä hetkellä Suomessa käytössä olevia ja tulevaisuudessa todennäköisesti yleistäviä kemikaaleja. Kemikaalimäärän voidaan katsoa olevan riittävän laaja. Tutkimuksen toisessa vaiheessa

tutkittava kemikaalimäärä supistettiin kahteen: Jatkotutkimuksiin valittiin tutkimuksen ensimmäisen vaiheen tulosten perusteella paras alumiini- ja rautapohjainen kemikaali. Oletettiin, että ensimmäisessä vaiheessa esiin tulleet erot eri kemikaalien puhdistustuloksissa korreloivat myös toisen vaiheen tuloksiin, jolloin parhaat tulokset saavimittakaavan koagulointikokeissa saadaan samoilla kemikaaleilla kuin astiakokeissakin.

Kemiallisesti käsiteltyä vettä ei tutkimuksen tässä vaiheessa johdettu pilot-mittakaavan nanosuodatuslaitteistoon, vaan kemiallisesti saostetun veden sopivuutta nanosuodatukseen arvioitiin veden MFI- ja SDI-arvojen perusteella.

## **2. KEMIALLISESTI SAOSTETUN VEDEN SOVELTUVUUS NANOSUODATUKSEN SYÖTTÖVEDEKSI**

### **2.1 Nanosuodatuksen syöttöveden laatuvaatimukset**

#### **2.1.1 Nanosuodatus talousvedenkäsittelyprosessina**

Nanosuodatuksessa vesi johdetaan paine-eron pakottamana 2-5 nm:n huokoskokoa olevan kalvon läpi. Vedessä olevat partikkelit, monivalenttiset ionit sekä bakteerit ja virukset rikastuvat kalvon syöttöpuolelle konsentraattiin ja puhdistettu vesi, eli permeaatti saadaan kalvon tuotto puolelta. Nanosuodatusprosessin tyypillinen toimintapaine on 7-10 baaria ja permeaatin osuus syötetystä vedestä noin 85 %. (Koros et al. 1996, Ventresque et al. 1997)

Nanosuodatuksen käsiteltävän veden ainekset erottuvat tuotetusta vedestä niiden kalvon läpäisykyvyn perusteella. Ainesten poistuminen tapahtuu sekä kalvon pinnalla että kalvon huokosissa. (AWWA 1992) Kalvotekniikoiden kalvojen erotuskyky ilmaistaan usein poistuvien partikkeleiden halkaisijan sijaan molekyylipainon leikkausluvun (Molecular Weight Cut Off, MWCO) avulla. MWCO on se molekyylipaino, jonka kokoisista liuenneista aineksista 90 % ei läpäise kalvoa, ja se ilmaistaan yksiköissä Dalton (Da). MWCO indikoi vain karkeasti kalvon kykyä poistaa tietty aines, sillä kalvon erottelukykyyyn vaikuttavat myös partikkelin muoto ja varaus. (AWWA 1992, Koros et al. 1996)



Nanosuodatuksen on osoitettu olevan erittäin tehokas veden orgaanisen aineksen ja desinfioinnin sivutuotteiden esiasteiden poistossa. (Härmä 1998, s. 108-109, Jacangelo et al. 1995) Nanosuodatuksella saadaan tuotettua korkea- ja tasalaatuista vettä, joka täyttää talousveden laadulle asetetut raja-arvot. Nanosuodatuskalvojen tukkeutuminen orgaanisen, epäorgaanisen ja mikrobiologisen aineksen vaikutuksesta on kuitenkin eräs ongelma, joka täytyy ratkaista ennen kuin nanosuodatusprosessien laaja hyödyntäminen käytännössä on taloudellisesti mahdollista. (Ventresque et al. 1997)

### 2.1.2 Nanosuodatuskalvojen tukkeutuminen

Kalvojen tukkeutuminen ja sitä seuraava kalvojen tuoton lasku on yksi tärkeimmistä nanosuodatuskalvojen käyttöön liittyvistä teknisistä ongelmista (Taylor ja Jacobs 1996 s. 9.18). Kalvojen tukkeutumiseen vaikuttavat syöttöveden laadun lisäksi itse kalvot, kalvoprosessin ajotapa ja tuotto sekä kalvojen pesun suoritus. (Taylor ja Jacobs 1996 s. 9.18) Tässä kirjallisuusselvityksessä on keskitytty pintapuolisesti kalvon tukkeutumisen riippuvuuteen syöttöveden laadusta.

Kalvojen tukkeutumista aiheuttavat pääasiassa syöttöveden suspendoitunut kiintoaine, kolloidit, metallien oksidit, saostumat, biologinen materiaali, orgaaninen aines ja öljyiset rasvat. Edellä mainittujen ainesten kertyminen kalvon pinnalle riippuu syöttöveden ja suodatuskalvon keskinäisestä sopivuudesta, syöttöveden esikäsittelystä, kalvomateriaalista sekä kalvoprosessin konfiguraatiosta ja ajotavasta. (Ebrahim et al. 1995)

Kalvojen tukkeutuminen voi tapahtua fysikaalisten, kemiallisten tai biologisten mekanismien seurauksena. Syöttöveden sisältämä materiaali voi heikentää kalvojen tuottoa, kertymällä joko kalvojen pinnalle tai sisään. Kalvojen tukkeutuminen voi tapahtua viiden eri mekanismin kautta: 1) syöttöveden partikkelimuotoinen aines voi tukkia kalvon, 2) metallien hapettumisen tai 3) heikosti liukenevien suolojen saostumisen seurauksena kalvon pinnalle voi syntyä tukkivia saostumia, 4) kalvovyksikössä voi tapahtua mikrobiologista kasvua ja 5) syöttöveden orgaaninen aines voi reagoida kalvojen kanssa. (Kasper 1993) Tässä tutkimuksessa ja siihen liittyvässä kirjallisuusselvityksessä käsiteltävä kemiallinen saostus soveltuu lähinnä syöttöveden partikkelimuotoisen aineksen poistoon, sekä syöttöveden ominaisuuksien

muuttamiseen vähemmän tukkeuttaviksi. Käsitellyn veden saostuskemikaalijäämät voivat toisaalta aiheuttaa saostumia kalvon pinnalle.

#### Partikkelikakun muodostus

Jos kalvojen tukkeutumista tarkastellaan pelkästään fysikaalisin perustein vedessä olevien partikkeleiden koko on tukkeutumisen todennäköisyyden määräävä tekijä. Kalvoja tukkeuttavat ainekset kulkeutuvat konvektion vaikutuksesta kalvon pinnalle ja tukkeuttavan aineksen halkaisijasta riippuvien Brownin diffuusion, leikkausvoimien tai lateraalisen siirtymisen vaikutuksesta pois kalvon pinnalta. Fysikaalisin menetelmin tapahtuva kalvojen tukkeutuminen on ennustettavissa kun tukkeuttavien ainesten kulkeutuminen kalvolle on suurempaa kuin pois kalvolta. Tällöin tukkeuttavien ainesten pitoisuus kalvon pinnan läheisyydessä kasvaa, eli tapahtuu konsentraatiopolarisaatio. (AWWA 1992, Lahoussine-Turcaud et al. 1990)

Partikkeleiden koolla on huomattava merkitys niiden kulkeutumiseen kalvon pinnalle ja siitä pois. Partikkeli koon kasvaessa tiettyyn raja-arvoon leikkausvoimien aiheuttama diffuusio ja lateraalinen siirtyminen poistavat partikkelit tehokkaasti kalvon pinnalta, ja ehkäisevät siten resistanssia lisäävän partikkelikakun syntymisen kalvon pinnalle. Ollessaan kalvon pinnan läheisyydessä nämä riittävän suuret partikkelit eivät juurikaan vaikuta virtaaman resistanssiin. Halkaisijaltaan yli 3  $\mu\text{m}$ :n partikkeleiden voidaan olettaa olevan riittävän suuria, jotta ne eivät muodosta partikkelikakkua. (Lahoussine-Turcaud et al. 1990, Wiesner ja Clark 1989) Nanosuodatus edeltävän patruunasuodattimen tyypillinen huokoskoko on muutamia mikrometrejä, joten nanosuodatuskalvolle pääsee myös näitä kalvojen tukkeuttamiseen 'liian suuria' partikkeleita.

DiGiano et. al. (1993) havaitsivat, että 5-75  $\mu\text{m}$  kokoisten, negatiivisesti varautuneiden partikkeleiden lisääminen nanosuodatuksen syöttöveteen paransi hieman veden vuota kalvon läpi verrattuna veteen, jossa partikkeleita ei ollut. Partikkeleiden koon laskettiin olevan sellainen, että ne ovat riittävän pieniä päästäkseen lähelle kalvon pintaa ja toisaalta riittävän suuria etteivät ne laskeudu kalvon pinnalle. Partikkelilisäyksen aiheuttaman kalvon läpäisevän vuon nousun oletettiin johtuvan partikkeleiden aiheuttaman turbulenssin aikaansaamasta kalvoa tukkeuttavan materiaalin irtoamisesta ja poistumisesta kalvonpinnalta. Vuon



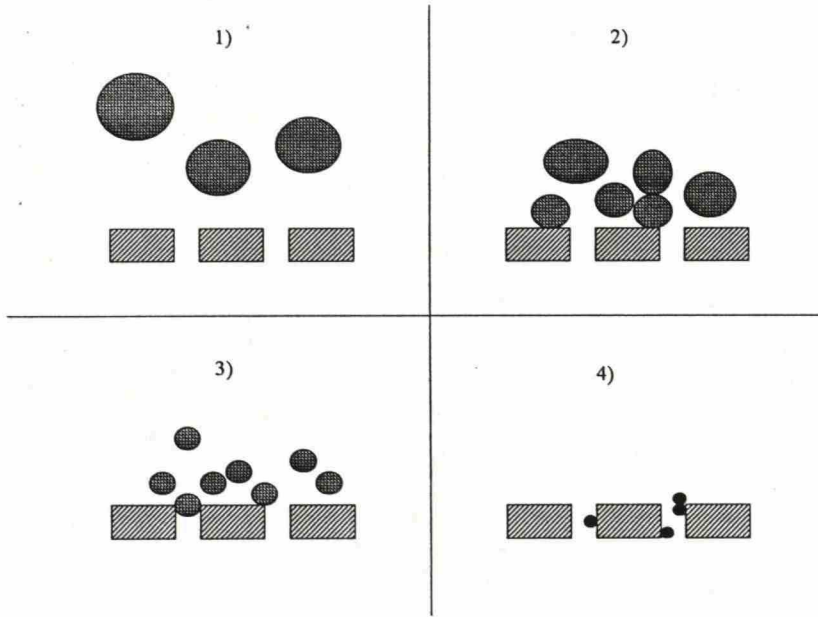
parantuminen ei kuitenkaan ollut yhtä voimakasta kuin teoreettisten laskelmien mukaan olisi voinut olettaa.

Suurimman kalvojen tukkeuttamispotentiaalin omaavat kooltaan sellaiset partikkelit, jotka ovat liian suuria kulkeutuakseen pois kalvon pinnalta Brownin diffuusion vaikutuksesta ja toisaalta liian pieniä, jotta leikkausvoimat tai lateraalinen kulkeutuminen vetäisivät ne pois kalvon pinnalta. Partikkelikoko, joka täyttää edellä esitetyt vaatimukset riippuu kalvosta ja kalvomoduulin rakenteesta, sekä kalvolle tulevasta virtaamasta. Yleisesti voidaan kuitenkin sanoa, että 0,1-1  $\mu\text{m}$  välillä oleva partikkelikoko aiheuttaa todennäköisimmin kalvojen tukkeutumista. (Lahoussine-Turcaud et al. 1990) Nanosuodatuskalvojen kohdalla tämä tarkoittaa, että suurimman tukkeuttamispotentiaalin omaavat partikkelit ovat suurempia kuin kalvon huokoskoko.

Suodatuskalvon huokoskokoa suurempien partikkeleiden aiheuttama tukkeutuminen on palautuvaa jos partikkelit ovat laskeutuneet kalvon pinnalle vain fysikaalisin perustein, eivätkä ole kiinnittyneet kalvon pintaan kemiallisiin tai sähköisiin sidoksiin. Tällöin partikkelit kerääntyvät kalvon pinnalle partikkelikakuksi, joka voidaan poistaa hydrodynaamisesti, eli huuhtelemalla. (AWWA 1992) Partikkelikoon kasvaessa kalvolle muodostuvan partikkelikakun huokoisuus kasvaa ja resistanssi pienenee, jolloin vuo kalvon läpi kasvaa. Nanosuodatuksessa partikkelikakun aiheuttama resistanssi on yleensä pieni verrattuna kalvon itsensä resistanssiin. Orgaaniset makromolekyylit voivat kuitenkin aiheuttaa nanosuodatuskalvon pinnalle kertyessään tiiviin geelikerroksen, jonka aiheuttama resistanssin lisäys on huomattava. (Wiesner ja Aptel 1996, s. 4.8)

Erittäin pienet, kalvon huokoskokoa pienemmät, partikkelit kulkeutuvat veden virtauksen mukana kalvon huokosiin ja aiheuttavat palautumatonta kalvojen tukkeutumista (Wiesner ja Clark 1989). Myös monet kemialliset reaktiot veden ainesosien ja suodatuskalvojen välillä aiheuttavat kalvojen palautumatonta tuoton laskua (Lahoussine-Turcaud et al. 1990). Kuvassa 1 on esitetty eri kokoisten partikkeleiden vaikutus kalvojen fysikaaliseen tukkeutumiseen.





Kuva 1 Partikkelikoon vaikutus kalvojen fysikaaliseen tukkeutumiseen:  
 1) partikkelikoko  $> 3$  mm, 2) partikkelikoko 0,1-1 mm,  
 3) kalvonhuokoskoon kokoinen partikkeli ja 4) kalvon huokoskokoa pienempi partikkeli.

Partikkeleiden koon lisäksi luonnollisesti myös niiden varauksen määräämä stabiliteetti vaikuttaa partikkeleiden kulkeutumiseen ja kalvon pinnalle muodostuvan partikkelikakun resistanssiin. Partikkeleiden negatiivisen varauksen epäillään pienentävän resistanssia verrattuna samankokoisten varauksettomien partikkeleiden muodostamaan partikkelikakkuun. (AWWA 1992) Tämä johtuu todennäköisesti negatiivisesti varautuneen kalvon ja partikkeleiden välisistä hylkimisvoimista, jotka estävät tiiviin partikkelikakun syntymisen.

#### Saostumien muodostus

Saostumien muodostuminen kalvon pinnalle voi alkaa kun syöttöveden suolapitoisuuden ylittää suolan liukoisuuden raja-arvon. Nanosuodatus poistaa vedestä myös ioneja, joten saostumien muodostus on merkittävä nanosuodatuskalvojen tukkeutumista aiheuttava tekijä. Saostumia aiheuttavien aineiden pitoisuuden nousu kalvon läheisyydessä on seurausta konsentraatiopolarisaatiosta tai suodattuneesta vedestä konsentraattipuolelle jäävien suolojen rikastumisesta. Yleisimmät saostumat ovat metallihydroksideja, -karbonaatteja tai -sulfaatteja. (Wiesner ja Aptel 1996, s. 4.11-4.13)

Yhteenvetona voidaan todeta, että kalvoprosessin esikäsittelynä käytettävän kemiallisen saostuksen ensisijainen tavoite on saada raakaveden orgaanisen ja epäorgaanisen aineksen määrä riittävän alhaiselle tasolle. Toisaalta syöttövedeen jäävien partikkeleiden olisi kokonsa ja varauksensa puolesta oltava sellaisia, että ne poistuvat mahdollisimman tehokkaasti kalvon pinnalta tai muodostavat mahdollisimman läpäisevän partikkelikakun jos sen syntymistä ei voida välttää. Kemiallisesti saostetun veden jäännösmetallipitoisuuksiin tulee kiinnittää huomiota saostumien syntymisen ehkäisemiseksi.

### Kalvosuodattuminen

Nanosuodatuksessa aineiden erottuminen perustuu sekä siivilöitymiseen että veden ainesten ja kalvon välisiin kemiallisiin reaktioihin. Partikkelimuotoisten, jopa kolloidista kokoa olevien partikkeleiden, poistuminen käsitelystä vedestä tapahtuu nanosuodatuksessa siivilöitymisen vaikutuksesta. Liuenneiden ainesten erottuminen tapahtuu nanosuodatuksessa puolestaan liuoksen ja kalvon välisten kemiallisten reaktioiden seurauksena. (Wiesner ja Buckley 1996, s. 5.1-5.9)

Siivilöitymällä tapahtuvaan kalvoerotusta voidaan kuvata sovelletulla Darcyn lailla. Paineeron aiheuttama käsiteltävän veden vuo,  $J$ , kalvon läpi voidaan kuvata kaavalla 1. (Reiss ja Taylor 1995, Wiesner ja Clark 1989)

$$J = (dV / dt) * (1 / A_m) = \Delta P / (\mu R) \quad (1)$$

jossa,  $dV / dt =$  virtaama

$A_m =$  suodattimen pinta-ala

$\Delta P =$  paineen muutos kalvolla

$R =$  resistanssi

$\mu =$  nesteen viskositeetti

Kaavasta 1 havaitaan, että virtaama on kääntäen verrannollinen resistanssiin. Resistanssi voidaan puolestaan jakaa kahteen osaan: kalvomateriaalin ja kalvolle kertyneen

partikkelikakun aiheuttamiin resistansseihin. Olettaessa huomioon nämä kaksi suodattumiseen vaikuttavaa resistanssia kaava 1 muuntuu seuraavaan muotoon: (Schippers ja Verdow 1980, Wiesner ja Clark 1989)

$$dV / dt = \Delta P A_m / [\mu(R_c + R_m)] \quad (2)$$

jossa,  $R_c$  = partikkelikakun resistanssi  
 $R_m$  = suodatinmateriaalin resistanssi

Jos partikkelikakku ei ole tiivistynyt, eikä tiivisty sen aiheuttama resistanssi on suoraan verrannollinen kakun tilavuuteen ja resistanssi voidaan esittää seuraavassa muodossa: (Schippers ja Verdow 1980, Wiesner ja Clark 1989)

$$R_c = \alpha v_c / A_m = \alpha V \phi_p / A_m \quad (3)$$

jossa,  $\alpha$  = partikkelikakun ominaisresistanssi  
 $v_c$  = partikkelikakun tilavuus  
 $V$  = suodattuneen veden tilavuus  
 $\phi_p$  = syöttöveden partikkelikonsentraatio

Yhdistämällä yhtälöt 2 ja 3, ja integroimalla muodostunut yhtälö ajan suhteen  $t = 0$ :sta  $t = t$ :hen saadaan seuraava yhtälö: (Schippers ja Verdow 1980, Wiesner ja Clark 1989)

$$t/V = \mu R_m / (\Delta P A_m) + \mu \alpha \phi_p V / (2 \Delta P A_m^2) \quad (4)$$

Piirtämällä yhtälön 4  $t/V$ -arvot  $V$ :n suhteen kuvaajaan saadaan suora, jonka kulma-kerroin on yhtälön 4 termi  $\mu \alpha \phi_p / 2 \Delta P A_m^2$ . Kulmakerroin kuvaa partikkeleita sisältävän veden taipumusta tukkia suodatin. Luvuissa 2.1.3 ja 3.3.4 esiteltävä veden MFI-arvon määrittäminen perustuu edellä kuvattuun teoriaan. (Schippers ja Verdow 1980, Wiesner ja Clark 1989)

Edellä esitetyt kaavat 3 ja 4 kuvaavat partikkeleita sisältävän veden suodattumista kalvon läpi siinä tapauksessa, että kalvon pinnalle syntyvä partikkelikakku ei tiivisty suodattumisen



aikana. Partikkelikakun tiivistyessä, sen resistanssi muuttuu, eikä ole enää suoraan verrannollinen partikkelikakun tilavuuteen. (Schippers ja Verdow 1980)

Kolloideja sisältävän veden suodattuminen kalvon läpi voidaan selittää neljän eri mekanismin avulla. Näistä mekanismeista syväsuodattuminen ja tukkimissuodattuminen ovat vallitsevia suodatuksen alussa, kakku- tai geelisuodatus kalvon normaalitoiminnan aikana ja tiivistynyt kakku- tai geelisuodatus kalvon tuottavan käyttöajan ollessa lopussa. (Schippers ja Verdow 1980)

Syväsuodattumisessa veden kalvon huokoskokoa pienemmät partikkelit työntyvät suodatinkalvoon, ja pienentävät tehokasta huokoskokoa. Käytännössä tämän suodattumismekanismin merkitys on vähäinen, sillä käsiteltävän veden partikkeleiden koko on yleensä kalvon huokoskokoa suurempi. Tukkimissuodattumisessa partikkelit puolestaan sulkevat koko huokosaukon. (Schippers ja Verdow 1980)

Kakku- ja geelisuodatusvaiheessa kalvon pinnalle kertyy partikkelikakku tai orgaanisesta aineksesta geelikakku, jonka resistanssi kasvaa suoraan verrannollisesti partikkelikakun tilavuuteen. Partikkelikakun suodatusominaisuudet eivät siis muutu, eikä se tiivisty tämän suodatusvaiheen aikana. Suodattimen kokonaisresistanssi kasvaa, koska kalvomateriaalin aiheuttama resistanssi pysyy vakiona ja partikkelikakun aiheuttama resistanssi kasvaa kumulatiivisesti partikkeleiden kertyessä kalvon pinnalle. (Reiss ja Taylor 1995) Yhtälö 4 kuvaa tätä suodatusvaihetta ja kalvosuodattumisen tässä vaiheessa tehdyistä havainnoista piirretyn suoran kulmakerroin on sama kuin yhtälön termi  $\mu\alpha\phi_p / 2\Delta P_m^2$ . (Schippers ja Verdow 1980, Wiesner ja Clark 1989)

Partikkelikakun paksuuden kasvaessa kakun resistanssi pysyy jonkin aikaa vakiona. Jossain vaiheessa partikkelikakku ei kuitenkaan enää kestä omaa painoaan ja alkaa tiivistyä, alkaa tiivistynyt kakku- tai geelisuodatus. Tiivistymisen seurauksena partikkelikakun resistanssi kasvaa ja kalvon tuoton pieneneminen kiihtyy. (Reiss C. R., Taylor J. S. 1995)



### 2.1.3 Veden laadun soveltuvuus nanosuodatukseen

Hyvin suunniteltu ja toteutettu pilotmittakaavan testaus on tällä hetkellä ainoa täysin luotettava ja runsaasti informaatiota tuottava menetelmä määrittää veden kalvojen-tukkeuttamispotentiaali sekä muut kalvosuodatuksen soveltuvuuteen vaikuttavat seikat. (Reiss C. R., Taylor J. S. 1995) Pilot-laitteilla suoritettuja kokeita kevyempi menetelmä arvioida veden soveltuvuutta kalvosuodatukseen on laboratoriomittakaavan kalvotesti. Kalvotestilaitteisto on todellisesta kalvoprosessista yksinkertaistettu siten, että sillä voidaan ottaa huomioon tärkeimmät todellisen prosessin toimintaan vaikuttavat tekijät, ja toisaalta saada arvio kalvokäsittelyn tehokkuudesta pilot-kokeita nopeammin ja edullisemmin. (Allgeier ja Summers 1995)

Taloudellisuuden ja tehokkuuden kannalta on kuitenkin tärkeää pystyä arvioimaan karkeasti tutkittavan veden soveltuvuutta kalvokäsittelyyn nopeasti ilman kalvoprosessia mallintavaa käsittelyä. Tähän tehtävään käytetään veden tukkeuttamispotentiaalia kuvaavia indeksejä. Yleisimmin käytetyt kalvolle johdettavan veden kalvontukkeuttamispotentiaalin arviointimenetelmät ovat hienoainesindeksi (SDI), muunnettu hienoainesindeksin (MFI) tai tukkeutumisindeksi (MPFI). Kaikissa menetelmissä tutkittava vesi johdetaan 0,45 µm huokoskokoa olevan suodatinkalvon läpi 207 kPa:n paineella. Kaikkien edellä mainittujen tukkeutumista kuvaavien arvojen määrittäminen suoritetaan samalla laitteistolla, mutta tuloksena saatavien arvojen luonne on erilainen. (Taylor ja Jacobs 1996 s. 9.18)

Perinteiset veden laatuparametrit kuten sameus, partikkelimäärä tai orgaaninen kokonaishiili (Total Organic Carbon, TOC) eivät anna paljoakaan tietoa veden käyttäytymisestä johdettaessa sitä kalvolle. Tämä johtuu kalvojen tukkeutumiseen liittyvien prosessien monimutkaisuudesta ja monien tekijöiden vaikutuksesta tukkeutumiseen. (Schippers ja Verdon 1980, Härmä 1998 s. 124) Arvioitaessa veden soveltuvuutta kalvokäsittelyyn, johtopäätöksiä ei voidakaan tehdä pelkästään veden sameuden tai orgaanisen aineksen pitoisuuden perusteella, vaikka kalvovalmistaja antaisi ohjearvot niidenkin pitoisuudelle. Tueksi vaaditaan veden kalvontukkeuttamispotentiaalia kuvaava parametri, yleensä veden SDI-arvo. (Suratt 1993)

### Hienoainesindeksi, SDI

SDI-määritys on yleisin veden tukkeuttamispotentiaalin arviointimenetelmä. (Taylor ja Jacobs 1996 s. 9.18) Veden SDI-arvo antaa usein hyvän laadullisen perustan kalvoprosessiin johdettavan veden esikäsittelytarpeesta. Kalvokäsittelyn toimivuuden indikaattorina SDI-arvo ei ole luotettava. (Wiesner ja Aptel 1996 s. 4.7)

Standardin mukaan SDI-arvo kuvaa veden hiukkasaineksen määrää (ASTM D 4189-95, 1997). Menetelmää ei siis ole kehitetty veden sopivuuden määrittämiseksi kalvoprosessiin, mutta sen on empiirisesti havaittu korreloivan kalvon tukkeutumisen kanssa.

SDI-arvo lasketaan normaalisti ajasta joka kuluu 500 ml näytteen suodattumiseen kalvon läpi 15 minuutin koeajan alussa ja ajan loputtua. (Wiesner ja Aptel 1996, s. 4.6) Kokeen suorituksen tarkempi kuvaus on esitetty tutkimusmenetelmien yhteydessä luvussa 3.3.4. Kokeen suoritustavasta seuraa, että SDI-arvo kuvaa staattisesti kalvon resistanssin muutosta kokeen alun ja lopun välillä. SDI-määrityksen perusteella ei siis saada tietoja resistanssin muutoksesta kokeen aikana. (Taylor ja Jacobs, 1996 s. 9.18)

SDI-määrityksessä tietoa kerätään usein partikkelikakun muodostumista edeltävästä ja seuraavasta suodattumistilanteesta, joten SDI-arvon ja veden kolloidisen ja suspendoituneen aineksen välillä ei ole välttämättä lineaarista korrelaatiota (Reiss ja Taylor 1995, Schippers ja Verdow 1980). Tämä onkin SDI-määrityksen suurin ongelma. Määrityksen vaatima pitkä aika ja kokeen manuaalisen suorituksen aiheuttama tuloksen herkkyyys kokeen suorittajan toiminnalle voidaan myös katsoa menetelmän heikkouksiksi. (Van Der Vaart ja Stahel 1988)

Veden SDI-arvon ja sameuden on havaittu korreloivan vesispesifisesti. Kun tietyn vesilähteen SDI-arvot ja vastaavien sameuden arvojen välinen korrelaatio on selvitetty, kalvokäsittelyyn johdettavan veden laatua voidaan seurata sameuden avulla. Yleistä korrelaatiota sameuden tai muun veden perinteisen laatuparametrin ja SDI-arvon välillä ei ole, joten SDI-määritys tai jokin muu veden tukkeuttamispotentiaalin määrittäminen vaaditaan aina arvioitaessa veden soveltuvuutta kalvokäsittelyyn. (Suratt 1993)



### Muunnettu hienoaainesindeksi, MFI

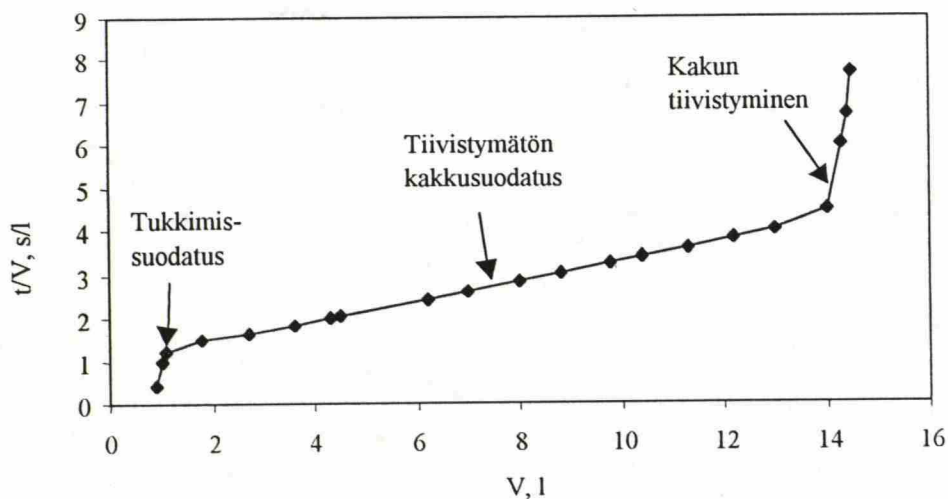
Vaikka SDI onkin yleisimmin käytetty veden tukkeuttamispotentiaalin arviointimenetelmä, on osoitettu, että myöhemmin kehitetty MFI on varmempi kalvon tukkeutumisen ennustaja. (Taylor ja Jacobs 1996 s. 9.18)

MFI-määrittäminen perustuu teoreettisesti olettamukseen, että suodatuksen resistanssi voidaan selittää aiemmin kappaleessa 2.1.2 esitetyn kakkusuodattumisen ja Darcyn lain avulla. Kalvon pinnalle muodostuvan partikkelikakun tilavuuden oletetaan olevan suoraan verrannollinen suodattuneen veden määrään. Kalvosysteemin kokonaisresistanssi on suodattimen ja partikkelikakun resistanssien summa kaavan 2 mukaisesti. (Taylor ja Jacobs 1996 s. 9.19) MFI-määrittämisellä on siis empiirisen toimivuuden lisäksi SDI:n määrittämiseltä puuttuva ja kaivattu teoreettinen perusta veden kalvontukkeuttamispotentiaalin arviointiin. (Schipper ja Verdow 1980)

MFI:n määrittämisessä mitataan 30 sekunnin välein kalvon läpi suodattuneen veden kokonaismäärää. Määrittämisessä saadaan siis dynaamisesti tietoa kalvon toiminnasta koko kokeen suorituksen ajalta, toisin kuin staattisessa SDI-määrittämisessä. Saadut havainnot esitetään graafisesti virtaaman käänteisluku ( $t/V$ ) suodattuneen vesimäärän kokonaistilavuuden funktiona. Yhtälön 4 mukaisesti kuvaajan suoran osan kulmakerroin kuvaa veden taipumusta tukkia suodatin, ja on siis veden MFI-arvo. (Schipper ja Verdow 1980)

Kuvassa 2 on esitetty teoreettinen, MFI-määrittämis tuloksista piirretty käyrä. MFI:n määrittämis tuloksena saatavan kuvaajan alku edustaa partikkeleiden suodattumisen teorian syvä- ja tukkimissuodatusta. Käyrän suora osa kuvaa kakkusuodattumista, eli tasaisen suodattumisen vaihetta, jossa partikkelikakun ominaisresistanssi on vakio. Tässä vaiheessa suodattuneen veden määrä on suoraan verrannollinen muodostuneen partikkelikakun paksuuteen. (Reiss ja Taylor 1995) Suoran osan kulma-kerroin on siis veden MFI-arvo. Käyrän lopun eksponentiaalisesti kasvava osa liittyy partikkelikakun tiivistymiseen ja on merkki kalvon toimintakierron lopusta. (Schipper ja Verdow 1980, Taylor ja Jacobs 1996 s. 9.19) Liitteessä 1 on esitetty kolme tutkimuksessa saatua MFI-käyrää. Tukkimissuodattuminen tapahtui niin nopeasti, että sitä ei tutkimuksen MFI-käyrästä voida havaita.

Kakun tiivistymisvaiheen alkukaan ei ole havaituissa MFI-käyrissä yhtä selvä kuin kuvan 2 esimerkissä.



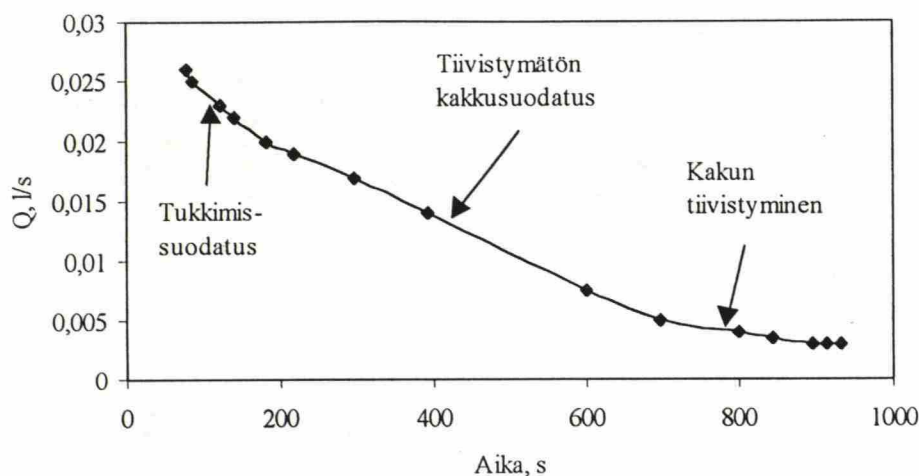
Kuva 2 MFI-määrityksen teoreettinen tulokäyrä. (Taylor ja Jacobs 1996, s. 9.19)

Huolimatta MFI-määrityksen havaituista eduista muihin kalvon tukkeutumista havainnoiviin määrittelyihin verrattuna, ei senkään avulla voida arvioida kalvojen tukkeutumismopeutta kuin rajoitetusti, menetelmän ja todellisen kalvoprosessin erot huomioiden. (Van Der Vaart ja Stahel 1988, Schippers ja Verdow 1980)

### Tukkeutumisindeksi, MPFI

Veden MPFI-arvo määritetään virtaaman ja ajan välisenä suhteena. Määrityksen mittaukset piirretään virtaama ajan funktiona kuvaajaan, josta voidaan erottaa kalvon tukkeutumisen vaiheet kuten MFI-kuvaajastakin. Kuvassa 3 on esimerkki MPFI:n määrityskäyrästä. Myös MPFI-arvo lasketaan tiivistymättömään kakkusuodatukseen liittyvän käyrän osan kulmakertoimesta. MPFI-arvo on yhtäpitävä vuon muutoksen kanssa. Vuon muutos liittyy suoraan kalvon tuottoon, joten MPFI-määritys tuntuisi olevan paras kalvon tukkeutumista kuvaava indeksi. Määrityksen tekee kuitenkin epävarmaksi kalvon tukkeutumisen jälkeisen virtaaman pienuus, joka vaikeuttaa tarkkaa mittausta. MFI-määritys onkin MPFI-määritystä herkempi tukkeutumisen havainnoija. (Taylor ja Jacobs 1996 s. 9.20)





Kuva 3 MPFI:n tulostykäyrä (Taylor ja Jacobs 1996 s. 9.20)

#### Tukkeutumisindeksien ja nanosuodatusprosessin toimivuuden korrelaatio

Monessa tutkimuksessa empiirisesti havaitusta SDI- ja MFI-arvojen ja veden kalvoprosessiin soveltuvuuden välisestä korrelaatiosta huolimatta tukkeutumista kuvaavien indeksien arvojen ei ole aina havaittu korreloivan hyvin todellisen nanosuodatusprosessin toimivuuden kanssa. Reiss ja Taylor (1995) havaitsivat tutkimuksessaan, että tutkittujen raaka- ja käsiteltyjen vesien SDI- ja MFI-arvoilla ei ollut selvästi havaittavaa korrelaatiota nanosuodatuksen tuoton kanssa.

Chellam et al:in (1997) tutkimuksessa mikrosuodatetun veden SDI-arvo oli keskimäärin 1,3, ultrasuodatetun veden  $< 0,05$  ja kemiallisesti saostetun ja suodatetun veden 5,2. Ultra- ja mikrosuodatettujen vesien MFI-arvoja ei voitu määrittää niiden sisältämän kiintoaineen vähäisen määrän vuoksi. Kemiallisesti käsitellyn ja suodatetun veden MFI-arvo oli  $5 \cdot 10^{-5}$  s/ml<sup>2</sup>. SDI- ja MFI-arvojen perusteella voitiin olettaa, että kemiallisesti saostettu vesi tukkeuttaa nanosuodatuskalvoja nopeammin kuin ultra- tai mikrosuodatettu vesi. Tämä hypoteesi osoittautui oikeaksi. Sen sijaan ultra- ja mikrosuodatettujen vesien välillä ei voitu havaita eroja nanosuodatuskalvojen tukkeutumisen suhteen, vaikka SDI-arvojen perusteella mikrosuodatetun syöttöveden pitäisi tukkeuttaa nanosuodatuskalvo nopeammin kuin ultrasuodatetun veden. Tutkijat epäilevätkin, että SDI-arvo soveltuu karkeiden erojen löytämiseen eri syöttövesien välillä, mutta SDI-arvojen pienet erot eivät korreloi nanosuodatuskalvojen tukkeutumisen kanssa.

Mahdollisina syinä tukkeutumista kuvaavien indeksien ja nanosuodatuksen toiminnan korrelaation puuttumiseen Reiss ja Taylor (1995) esittävät: 1) SDI-määrityksen sopimattomuus voimakkaasti tukkeuttavien vesien analysointiin, 2) MFI-määritys ei mallinna nanosuodatuksen kannalta kakkusuodatuksen oikeaa vaihetta, 3) SDI- ja MFI-määrityksen teoreettinen perusta ei välttämättä edusta nanosuodattimessa tapahtuvan tukkeutumisen kulkua, 4) nanosuodatuskalvojen tukkeutuminen voi johtua SDI- ja MFI-määrityksellä havaitsemattomista läpimitaltaan 0,45  $\mu\text{m}$  pienemmistä liuenneista orgaanisista ja kolloidisista aineksista; 5) havaintoaineiston virheet ja epätasällisyydet vähentävät luotettavuutta.

SDI-, MFI- ja MPFI-määritysten ja todellisten nanosuodatusprosessien eroavaisuuksista johtuen pilot-tutkimuksia tarvitaan aina arvioitaessa veden sopivuutta kalvon syöttövedeksi. Tukkeutumista kuvaavien indeksien määrityksen rajoitukset johtuvat lähinnä menetelmien kykenemättömyydestä hallita syöttöveden ainesten ja kalvon välillä käytännössä tapahtuvaa vuorovaikutusta ja indeksien tutkimuslaitteiston ja nanosuodatusprosessin erotteluominaisuuksien ja virtausmekaniikan eroista (Wiesner ja Aptel 1996 s. 4.7)

#### 2.1.4 Syöttöveden esikäsittely

Esikäsittelyn tarkoitus on muuttaa syöttöveden laatu kalvosuodatukselle sopivaksi. Esikäsittelyn vaatimukset riippuvat käytettävästä kalvosta, kalvoyksikön rakenteesta, kalvoprosessin toimintaparametreista sekä luonnollisesti raakavedestä. (Kasper 1993) Esikäsittelyllä rajoitetaan syöttöveden sameus ja suspendoituneen aineksen määrä vaadittaviin pitoisuuksiin, säädetään syöttöveden lämpötilaa ja pH:ta, estetään tai rajoitetaan kalvoa tukkeuttavien ainesten muodostus ja ehkäistään mikrobiologisen kasvun muodostus kalvolle. (Eisenberg ja Middlebrooks 1986, s. 183)

Nanosuodatuksen kohdalla syöttöveden laadun muuttaminen suodatukseseen sopivaksi tarkoittaa lähinnä syöttöveden tukkeuttamispotentiaalin poistamista tai vähentämistä sellaiseksi, että kalvojen tuotto pysyy riittävänä sekä kalvolle vahingollisten aineiden

poistamista vedestä. Esikäsittelyllä pyritään myös siihen, että suurin osa tukkeutumisesta olisi huuhtelun tai pesun avulla palautuvaa tukkeutumista. Esikäsittelyn perimmäinen tavoite on taata kalvojen mahdollisimman pitkä käyttöikä. (AWWA 1992, Kasper 1993, Suratt 1993)

Nanosuodatusprosessin esikäsittelyllä tuotetun veden olisi Ventresque et al:n (1997) mukaan täytettävä seuraavat ehdot: SDI-arvo pienempi kuin 3 kaikilla veden lämpötiloilla, halkaisijaltaan yli 1  $\mu\text{m}$  olevien partikkeleiden pitoisuus noin 200 / ml, alumiinin ja raudan pitoisuus vähemmän kuin 50  $\mu\text{g/l}$ . Kalvovalmistajien ohjeiden mukaan nanosuodatuksen johdettavan veden SDI-arvon pitäisi olla kalvosta riippuen pienempi kuin 3-5 ja sameus alle 1 FTU. (Dow 1997) Taylor ja Jacobs (1996, s. 9.20) esittävät nanosuodatuksen syöttöveden SDI-arvoksi 0-3, MFI-arvoksi 0-10  $\text{s/l}^2$  ja MPFI-arvoksi 0-1,5  $\cdot 10^{-4}$   $\text{l/s}^2$ .

Esikäsittely on nanosuodatuskalvojen tukkeutumisenehkäisyn ensimmäinen vaihe, jonka täytyy toimia saumattomasti yhteen itse kalvoprosessin kanssa. Yksinkertaisimmillaan pintaveden esikäsittelyksi riittää hiekkasuodatus, mutta usein vaaditaan tehokkaampi käsittely. Tehokkaampi käsittely voi olla esimerkiksi kemiallinen saostus yhdistettynä hiekkasuodatuksen, mikrosuodatus tai aktiivihiihtisuodatus. (Taylor ja Jacobs 1996 s. 9.21-9.22) Esikäsittely täytyy muokata sellaiseksi, että se sopii mahdollisimman hyvin yhteen muun käsittelyprosessin ja tietysti raakaveden ominaisuuksien kanssa. Väärin valittu tai toimiva esikäsittely saattaa olla jopa haitallinen kalvosuodatusprosessin toiminnalle. (Redondo ja Lomax 1997)

Käänteisosmoosikalvojen kohdalla on esitetty, että prosessin luonteesta johtuen jonkin asteista kalvojen tukkeutumista tapahtuu aina. Esikäsittely katsotaan tarpeelliseksi tapauksissa, joissa kalvojen tukkeutumisen vaikutuksesta prosessin toiminta on epätaloudellista ja -tyydyttävää. Jos kalvon pinnalle kertynyt partikkelikakku voidaan poistaa kohtuullisin väliajoin toistuvalla huuhtelulla esikäsittelyä ei tarvita. Jos kalvot vaativat partikkelikakun poistoon tiheäfrekvenssistä huuhtelua tai jos tukkeutuminen on palautumatonta esikäsittely tarvitaan. Näitä käänteisosmoosiprosessin esikäsittelytarpeen arviointiin osoitettuja periaatteita voidaan noudattaa myös nanosuodatuskalvojen kohdalla. (Eisenberg ja Middlebrooks 1986, s. 184-185)



### Esikäsittelymenetelmät

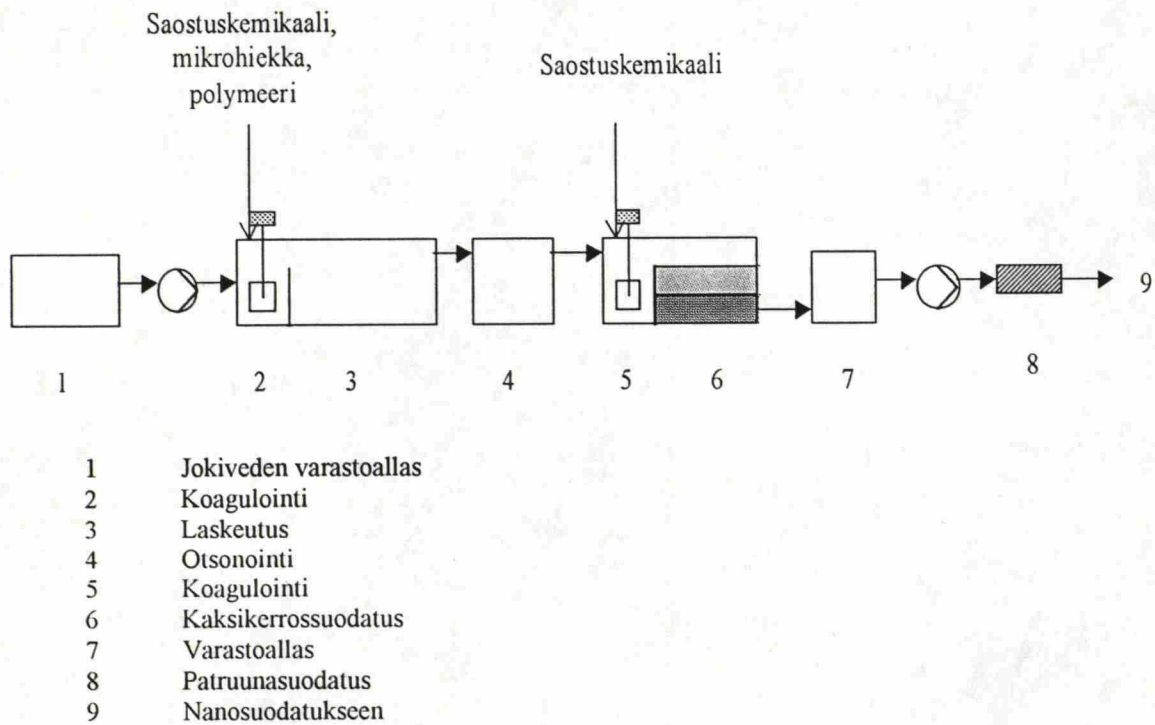
Suspendoituneen ja kolloidisen aineksen poistoon nanosuodatuksen esikäsittelynä on olemassa raakaveden laadusta riippuen useita käsittelyvaihtoehtoja.

Patruunasuodattimet ovat osa nanosuodatuslaitteistoa, ja ne toimivat yleensä viimeisenä suojarusteena ennen herkkiä nanosuodatuskalvoja. Käsiteltäessä erittäin puhtaita pohjavesiä patruunasuodatus saattaa olla riittävä esikäsittely ennen nanosuodatusta. Pikasuodatus rakeisen väliaineen läpi vähentää veden SDI-arvon noin puoleen alkuperäisestä, joten menetelmää voidaan käyttää suhteellisen vähän kolloidista ja suspendoitunutta ainesta sisältävän raakaveden nanosuodatusta edeltävään käsittelyyn. (Suratt 1993)

Paljon kiintoainetta sisältävien, eli korkean SDI-arvon omaavien raakavesien esikäsittelyksi vaaditaan perinteinen kemiallisen saostuksen, selkeytyksen ja suodatuksen sisältävä käsittelyprosessi ennen nanosuodatusta. Esimerkiksi Méry-sur-Oisen nanosuodatuslaitoksella Ranskassa korkean mineraalisen ja orgaanisen aineksen pitoisuuden omaava jokivesi vaatii seuraavan käsittelyn täyttääkseen nanosuodatusprosessin syöttöveden laatuvaatimukset: kemiallinen saostus, mikrohiekkasuodatus ja polymeerin avulla tapahtuva laskeutus, väliotsonointi, jälkisaostus ja kaksikerrossuodatus sekä patruunasuodatus. (Ventresque et al 1997). Lohkokaavio Méry-sur-Oisen nanosuodatuslaitoksen esikäsittelyprosessista on esitetty kuvassa 4.

Mikro- ja ultrasuodatuksella saadaan tuotettua erittäin alhaisen SDI-arvon omaavia vesiä, jotka sopivat ominaisuuksiensa puolesta erittäin hyvin nanosuodatuksen. Nämä esikäsittelymenetelmät nähdään lähinnä vaihtoehtoina perinteiselle vedenkäsittelyprosessille. (Suratt 1993)

Kalvolle syntyvien saostumien ehkäiseminen on kolloidisen ja suspendoituneen aineksen poiston lisäksi kalvoprosessin esikäsittelyn tavoite. Tämä voidaan toteuttaa joko poistamalla saostumia aiheuttavat ainekset tai niiden esiasteet syöttövedestä esimerkiksi pehmennyskäsittelyllä. Toinen vaihtoehto saostumien ehkäisyyn on saostumisinhibiittorin lisääminen syöttövedeen. Saostumisinhibiittorit hidastavat saostumisprosessia. (Suratt 1993)



Kuva 4 Lohkokaavio Méry-sur-Oisen nanosuodatuksen esikäsittelyprosessista (Ventresque et al. 1997)

Kalvojen pinnalla tapahtuvan biologisen kasvun ehkäisemiseksi syöttövesi voidaan kloorata. Kloorauksessa syntyvien desinfioinnin sivutuotteiden poisto vedestä saattaa kuitenkin olla kalvosuodatuksella vaikeampaa kuin niiden esiasteiden, joten kloorauksella saattaa olla kalvosuodatuksen puhdistustulosta heikentävä vaikutus. Eräät kalvomateriaalit eivät kestä klooria, joten kloorattu vesi täytyy dekloorata ennen kalvolle johtamista. Mikrobin eliminointi syöttövedestä voidaan suorittaa myös otsonoinnilla, ultraviolettisäteilytyksellä tai mikro- tai ultrasuodatuksella. Mikrobin tappamisen tai poistamisen sijaan voidaan syöttöveteen myös lisätä detergentejä, jotka estävät mikrobin tarttumisen kalvojen pinnalle. (Suratt 1993)

Jos nanosuodatusprosessi liitetään olemassa olevaan vedenkäsittelyprosessiin viimeisteleväksi, korkealaatuksen veden varmistavaksi vaiheeksi, olemassa oleva prosessi toimii yleensä nanosuodatuksen esikäsittelynä. Olemassa oleva puhdistusprosessi soveltuu harvoin sellaisenaan nanosuodatuksen esikäsittelyksi, vaan sitä täytyy optimoida prosessien mahdollisimman saumattoman yhteensopivuuden varmistamiseksi.

## 2.2 Kemiallinen saostus nanosuodatuksen esikäsittelynä

### 2.2.1 Kemiallinen saostusprosessi

Kemiallisessa saostuksessa vedessä olevat pienet partikkelit liittyvät yhteen muodostaen suurempia, laskeutumiskykyisiä partikkeleita. Monet vedessä olevat haitalliset orgaaniset, epäorgaaniset ja mikrobiologiset ainekset ovat kemiallisesti saostettavissa, ja siten vedestä poistettavissa olevia partikkeleita. Raakaveden partikkelit muodostavat veden kanssa partikkeleiden yhteenliittymisen suhteen hyvin stabiilin kolloidisuspension. Kemiallisessa saostuksessa suspension kolloidit destabiloidaan sekä kemiallisin että fysikaalisin keinoin, jolloin partikkeleiden yhteenliittyminen voimistuu. (Amirtharajah A, O'Melia C. R. 1990, s.269-273)

Suurimmalla osalla vedessä olevista partikkeleista on negatiivinen pintavaraus. Kolloidisuspensio puolestaan on varaukseton, joten suspension positiivisesti varatut ionit kumoavat partikkeleiden varaukset. Sähköisesti varattujen partikkeleiden pinnalle muodostuu vastakkaisella varauksella varustettu, kiinteä, sähköinen ionipinta, Sternin kerros. Tämän kerroksen pinnalle puolestaan muodostuu löyhempi vastakkaisionikerros, Gouyn kerros. Näitä sähköisesti varattuja kerroksia kutsutaan sähköiseksi kaksoiskerrokseksi ja niitä ympäröi neutraaltilassa oleva liuos. Gouyn varauspilvikerroksessa on hydrodynaaminen jakopinta, jossa kolloidin ja sitä ympäröivän liuoksen ionien vaikutusyhteys lakkaa toimimasta. Sähköistä potentiaalia tällä hydrodynaamisella jakopinnalla kutsutaan zeta-potentiaaliksi. Pintavesien kolloidisten epäpuhtauksien zeta-potentiaali on luokkaa -20- -40 mV. Zeta-potentiaalin arvo riippuu partikkelin pintapotentialista ja sähköisen kaksoiskerroksen paksuudesta. Zeta-potentiaalin laskiessa partikkelin stabiilius heikkenee ja partikkeleiden yhteenliittymisen estävät voimat heikkenevät. Ympäröivän liuoksen korkeavalenssiset ionit ja molaarisen väkevyyden kasvu tiivistävät Gouyn kerrosta ja edistävät siten kolloidien yhteenliittymistä. (Amirtharajah ja O'Melia 1990, s.275, 307, Berger 1985 s.9-14)

Veden kolloidisten partikkeleiden välisiä sähköstaattisia, kolloidien yhteenliittymisen estäviä, repulsiivoimia voidaan vähentää tai kokonaan poistaa sopivalla kemiallisella käsittelyllä. Saostuskemikaalien toiminta perustuu varausten neutralointiin ja metallisuolojen hydrolyysituotteiden sillanmuodostukseen. Tätä kemikaalien vaikutuksesta tapahtuvaa kolloidien



välisen repulsiovoimien laskua ja sitä seuraavaa partikkeleiden yhteen liittymistä kutsutaan koagulaatioksi. (Amirtharajah A, O'Melia C. R. 1990, s.269-273) Koagulaatiossa syntyvien mikroflokkien koko on 1 µm:stä muutamaan mikrometriin. (Tambo 1990)

Koagulaatiovaiheessa alkanutta partikkeleiden yhteenliittymistä pyritään ylläpitämään fysikaalisin menetelmin lisäämällä partikkeleiden törmäyksiä vesisuspensiota hämmentämällä. Tämän flokkausvaiheen tuloksena pitäisi syntyä fysikaalisin menetelmin erottumiskykyisiä, kooltaan 100 µm:ä suurempia flokkeja (Tambo 1990). Kemiaallinen saostus on siis nimestään huolimatta sekä fysikaalinen että kemiallinen tapahtuma. (Amirtharajah A, O'Melia C. R. 1990, s.269-270)

Hämmennyksessä muodostuneet flokit erotetaan vedestä joko laskeutuksen tai flotaation avulla. Kirkas, käsitelty vesi johdetaan tämän jälkeen usein vielä pikasuodatukseen, jossa vesi lasketaan hiekkapatjan läpi ja vedestä poistuvat jäännösflokit. Suodattimen hiekkapatja täytyy huuhdella säännöllisesti sen suodatuskyvyn ylläpitämiseksi ja yllättävien suodattimen puhdistuskyvyn romahdusten välttämiseksi.

Edellä lyhyesti kuvattu kemiallinen saostus on monimutkainen prosessi, jossa tapahtuu useita reaktioita vedessä olevien aineiden sekä siihen lisättävien kemikaalien välillä. Seuraavat toisistaan riippumattomat seikat vaikuttavat saostusprosessiin: kemikaaliannos, pH, veden kolloidipitoisuus, veden orgaanisen aineksen määrä, veden sähköisesti varautunut epäorgaaninen aine, sekoitus, zeta-potentiaali ja lämpötila. (Amirtharajah ja O'Melia 1990, s.305)

### Saostuskemikaalit

Saostuskemikaalit neutraloivat kolloidien varausta ja edistävät siten niiden yhteen liittymistä, sekä edistävät saostuksen kietoutumisprosessia metallisuolojen hydrolyysituotteiden sillanmuodostuksen avulla. Tavallisimmat metallipohjaiset saostuskemikaalit ovat alumiini- ja rautasuoloja. (Berger 1985 s. 38)

Tietyn raakaveden käsittelyyn parhaiten soveltuva kemikaali, kemikaaliannos ja saostus-pH riippuvat käsiteltävän raakaveden ominaisuuksista ja ne määritetään yleensä astiakokein. (Kasper 1993)

### Alumiinisulolat

Alumiinisulfaatti on yleisimmin käytetty vedenkäsittelyn saostuskemikaali. Laajan käytön vuoksi alumiinisulfaatin etuja ovat hyvä saatavuus ja tunnetut käyttöominaisuudet. Viime vuosikymmeninä alumiinipohjaisista saostuskemikaaleista esihydrolysoitunut, polyalumiiniklorideiksi kutsutut kemikaalit ovat olleet erityisen kiinnostuksen kohteina. (Edzwald 1993)

Suomen oloissa veden alhainen lämpötila talven aikana asettaa omat haasteensa saostuskemikaalin toiminnalle. Alumiinisulfaatin kohdalla minimiliukoisuuden pH nousee noin puoli pH-yksikköä siirryttäessä 25°C lämpötilasta lämpötilaan 4°C. Lämpötilalla saattaa siis olla huomattava vaikutus kemiallisen saostuksen jäännösalmiiniipitoisuuksiin, jos sitä ei ole huomioitu prosessin pH:n säädössä. Polyalumiinikloridin toiminta ei ole yhtä herkkä lämpötilan vaihteluille kuin alumiinisulfaatin. (Edzwald 1993)

Alumiinisulfaatti reagoi käsiteltävän veden kanssa muodostaen reaktiosarjan lopputuotteena alumiinihydroksidia ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) ja vetyioneja ( $\text{H}^+$ ). Vetyionin muodostuksen perusteella alumiinisulfaatti reagoi veden kanssa kuten happo ja se alentaakin yleensä käsitellyn veden pH:ta. (Amirtharajah ja O'Melia 1990, s.288)

### Rautasuolat

Kolmen arvoisen ferrimuotoisen raudan ja käsiteltävän veden reaktioketjun tuloksena syntyy rautahydroksidia ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) ja vetyioneja. Siten myös rautasuolat ovat happamia saostuskemikaaleja, jotka alentavat käsiteltävän veden pH:ta. (Amirtharajah ja O'Melia 1990, s.289)

Suomen oloissa rautasuolojen etuna alumiinisuoloihin nähden voidaan pitää niiden puhdistustuloksen parempaa kestävyyttä alhaisiin lämpötiloihin nähden. (Haarhoff ja Cleasby 1988, Hanson ja Cleasby 1990, Morris ja Knocke 1984)

#### Kemikaaliannoksen vaikutus saostustulokseen

Kolloidien kaksoiskerroksen aiheuttamien sähköisten poistovoimien heikentäminen tai eliminoiminen on kolloidien yhteen liittymisen tärkeä edellytys. Kaksoiskerroksen vahvuus on suoraan verrannollinen kolloidien väliseen hylkimisvoimaan, joten mitä ohuempi kaksoiskerros, sitä helpommin kolloidit yhtyvät. Kaksoiskerros puolestaan on puolestaan sitä heikompi, mitä korkeampi on ympäröivän liuoksen ioniväkevyys. Liuoksen ioniväkevyys korreloi kemikaaliannoksen kanssa, joten kemikaaliannosta lisäämällä saadaan heikennettyä kolloidien välisiä hylkimisvoimia. (Berger 1985, s.22-23)

Syötetyn kemikaaliannoksen täytyy olla riittävä kolloidien välisten hylkimisvoimien neutraloimiseen ja hydroksidien aiheuttaman sillanmuodostuksen syntymiseen partikkeleiden välille. Toisaalta liian suuret kemikaaliannokset johtavat tehottoman suuriin ja puhdistustuloksen kannalta jopa haitallisiin jäännösmetallipitoisuuksiin. Etenkin jäännösalumiinipitoisuudet ovat mahdollisten terveydelle haitallisten vaikutustensa vuoksi epätoivottavia. (Amirtharajah ja O'Melia 1990, s.308-309) Yleensä kemikaaliannosta kasvatettaessa, jossain vaiheessa saavutetaan raja, jonka jälkeen orgaanisen aineksen poistuminen on hyvin vähäistä kemikaalilisäyksestä huolimatta, mutta jäännösmetallipitoisuus alkaa kasvaa. Tätä raja-arvoa pidetään perinteisesti kemiallisen saostuksen optimaalisena saostuskemikaaliannoksena.

Lartiges et al. (1995) havaitsivat, että kemiallisessa saostuksessa muodostuneiden flokkien kokojakauma on riippuvainen saostuskemikaaliannoksesta. Kalvosuodatukseen johdettavan veden partikkelikoko on yksi merkittävimmistä kalvojen tukkeutumiseen vaikuttavista tekijöistä, joten kemikaaliannoksen optimointi on tärkeää myös oikeankokoisten partikkeleiden syntymiseksi.



### Saostus-pH:n vaikutus saostustulokseen

Kemikaaliannoksen ohella saostus-pH on merkittävästi saostustulokseen vaikuttava tekijä. Optimaalinen saostus-pH riippuu saostuskemikaalin ja raakaveden ominaisuuksien lisäksi käsittelyllä minimoitavasta veden laatuparametristä. Optimaalinen saostus-pH on yleensä eri orgaanisen aineksen ja sameuden poiston sekä jäännösmetallipitoisuuden suhteen. (Berger 1985, s. 29)

Orgaanisen aineksen poistuman suhteen optimaalinen pH-alue on alumiinisulfaatin kohdalla 5,0-6,0 ja ferrisuolojen kohdalla 4,0-5,0. Jäännösmetallipitoisuuden suhteen optimaalinen saostus-pH on kemikaalin minimiliukoisuusalueella, joka on alumiinisulfaatin kohdalla pH:ssa 6,5-8,5 ja ferrisuoloilla välillä 5,0-6,0. (Amirtharajah ja O'Melia 1990, s.309) pH:n suhteen ei siis päästä optimaaliseen puhdistustulokseen sekä orgaanisen aineksen poiston että jäännösmetallipitoisuuden suhteen. pH:n säädössä täytyykin yleensä tehdä kompromissi, jossa päästään tuoteveden kaikkien ominaisuuksien suhteen riittävän hyvää tulokseen tai sitten prosessi optimoidaan jonkun kriteerin suhteen ja muut veden laatu tekijät jätetään huomiotta.

### Saostuslämpötilan vaikutus saostustulokseen

Lämpötilalla on havaittu olevan huomattava vaikutus metallisuolojen kykyyn poistaa sameutta kemiallisessa saostuksessa. Alhaisissa lämpötiloissa puhdistustulos on selvästi heikompi ja puhdistusprosessi hitaampi kuin huoneenlämmössä suoritettussa koaguloinnissa. (Morris ja Knocke 1984) Dolejs (1992) havaitsi, että alhainen saostuslämpötila vaikutti heikentävästi sekä saostuskemikaalin jäännösmetallipitoisuuteen että flokkauksessa syntyvän flokin kokoon. Alhaisissa lämpötiloissa syntyvän flokin pieni koko saattaakin olla yksi puhdistustulosta heikentävä tekijä (Morris ja Knocke 1984). Veden korkeampi viskositeetti sekä hydrolyysin ja saostumisreaktioiden hidastuminen vaikuttavat myös puhdistustulosta heikentävästi alhaisilla saostuslämpötiloilla. (Amirtharajah ja O'Melia 1990, s.306)

Useissa tutkimuksissa on havaittu, että rautasuola soveltuu puhdistustuloksen perusteella alumiinisulolaa paremmin alhaisissa saostuslämpötiloissa käytettäväksi koagulointikemikaaliksi. (Haarhoff ja Cleasby 1988, Hanson ja Cleasby 1990 Morris ja Knocke 1984)

Alhaisissa lämpötiloissa suoritetuissa saostuskokeissa pOH:n on havaittu olevan pH:ta parempi osoitin veden kemiallisen tilan vakioinnissa saostusprosessissa. Huoneenlämmössä saavutetut saostustulokset ovat kuitenkin parempia kuin alhaisissa lämpötiloissa saavutetut tulokset, käytettiinpö prosessin kemiallisen tilan vakiointiin veden pH- tai pOH-arvoa. (Hanson ja Cleasby 1990, Kang ja Cleasby 1995)

Sekoittajan lavan geometrian vaikutuksen flokkaustulokseen on havaittu kasvavan lämpötilan laskiessa. Huoneenlämmössä sekoittajan geometrialla ei sen sijaan havaittu olevan vaikutuksia flokkaustulokseen. Todennäköisesti partikkelikoon pientymisen seurauksena, alhaisissa lämpötiloissa sekoittajan geometrian vaikutus etenkin flokkien rikkoutumiseen on merkittävää. (Hanson ja Cleasbyn 1990)

#### Sekoituksen vaikutus saostustulokseen

Saostuskemikaalin ja käsiteltävän veden mahdollisimman nopea ja tehokas sekoittuminen on ehdottoman tärkeää hyvään puhdistustulokseen tähdättäessä. Kolloidien varausneutralisaatioon johtavat reaktiot ovat erittäin nopeita ja vaativat siten nopean kemikaalin ja kolloidien välisen kontaktin. (Amirtharajah ja O'Melia 1990, s.325-326) Koagulointivaiheessa saostuskemikaalin nopea sekoittaminen käsiteltävään veteen edesauttaa kemikaalin varausta neutraloivien aineiden pääsyä kontaktiin kolloidien kanssa, ja nopeuttaa siten koagulaatiota. Toisaalta se myös ehkäisee suurten partikkeleiden muodostumista liian aikaisessa vaiheessa. (Licskó 1997) Dolejs (1992) havaitsi, että pikasekoituksen tehostaminen edesauttaa suuremman flokin syntymistä flokkausvaiheessa, mutta sillä ei ollut vaikutusta humuspitoisen aineksen tai jäännösmetallipitoisuuden reduktioon käsitellyssä vedessä.

Flokkauksessa sekoitusnopeuden täytyy olla riittävä aikaansaamaan partikkeleiden välisiä törmäyksiä ja sitä kautta flokkien koon kasvua. Toisaalta sekoitusnopeus ei saa olla niin suuri, että hydrodynaamiset leikkausvoimat aiheuttaisivat syntyneiden flokkien hajoamisen. (Amirtharajah ja O'Melia 1990, s.335)

Alle 1  $\mu\text{m}$ :n partikkeleiden poistuminen käsiteltävästä vedestä tapahtuu pääasiassa pikasekoituksen ja hämmennyksen aikana partikkeleiden yhteenliittymisenä. (Chowdhury et



al. 1993) Näillä vaiheilla on siis huomattava merkitys kalvoja eniten tukkeuttavan aineksen määrään käsitellyssä vedessä.

### 2.2.2 Kemiaallinen saostus nanosuodatuksen esikäsittelynä

Kemiaallisen saostuksen onnistumista arvioidaan yleensä sen kyvyllä tuottaa laskeutuksella tai suodatuksella poistettavissa olevia flokkeja. Kemiaallisesti saostettua vettä voidaan johtaa myös suoraan flokkausvaiheesta kalvosuodatukseseen, jolloin saostuksen onnistumista pitäisi arvioida perinteisistä menetelmistä poikkeavalla tavalla. (Tambo 1990) Yleensä kalvosuodatukseseen johdettava kemiaallisesti saostettu vesi kuitenkin laskeutetaan ja suodatetaan ennen kalvokäsittelyyn johtamista, mutta niissäkään tapauksissa kemiaallisen saostuksen optimaalinen puhdistustulos ei noudata välttämättä samoja periaatteita, joilla koaguloinnin optimointi perinteisesti suoritetaan. Kalvojen tukkeutumisen käsittelyn yhteydessä on mainittu kalvosuodatuksen syöttöveden tavoiteltavia ominaisuuksia, joiden mukaisesti kalvokäsittelyn esikäsittelynä toimiva kemiaallinen saostus pitäisi optimoida. Saostuksessa syntyvien flokkien koolla on suuri merkitys nanosuodatuskalvojen tukkeutumiseen. Niinpä koaguloinnin optimointi käyttäen arviointikriteerinä muodostuvan flokin kokoa, saattaisi olla nanosuodatusta edeltävän kemiaallisen saostuksen kohdalla parempi menetelmä kuin perinteiset astiakokeet, joissa arvioidaan tuoteveden laatua.

Tutkimuksia kemiaallisen saostuksen optimoinnista nanosuodatuksen esikäsittelynä, tai muutenkaan kalvosuodatuksen tarpeet silmällä pitäen on niukasti.

Kemiaallisella saostuksella voidaan poistaa vedestä kalvoja tukkeuttavia aineksia ja toisaalta pienet, kalvoja palautumattomasti huokosissa tukkeuttavat partikkelit saadaan liittymään yhteen niin suuriksi flokeiksi, että niiden aiheuttama tukkeutuminen on kalvon pinnalla tapahtuvaa palautuvaa tukkeutumista. Optimoitaessa kemiaallista saostusprosessia kalvokäsittelyn esikäsittelyksi pyritään saamaan aikaiseksi partikkeleita, joiden koko ja sähköinen varaus ovat sellaisia, että partikkeleiden tunkeutuminen kalvoon ja kerääntyminen kalvon pinnalle ehkäistään ja jos partikkelikakun muodostuminen tapahtuu, sen rakenne on mahdollisimman läpäisevä. (Wiesner ja Clark 1989) Toisaalta täytyy pyrkiä minimoimaan syöttöveden kalvoille mahdollisesti saostuvia muodostavan aineksen pitoisuus.



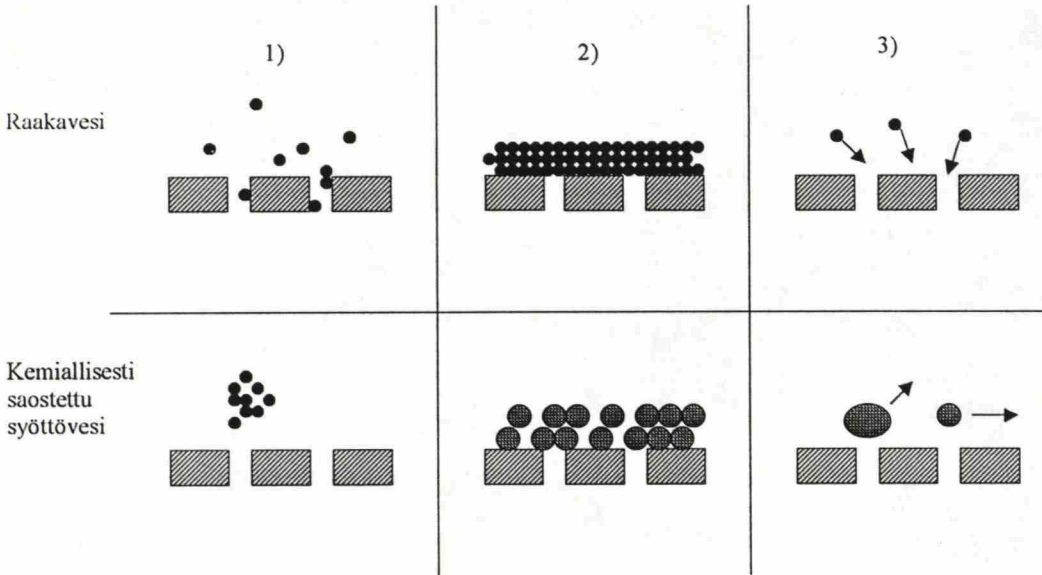
Kemiallisen saostuksen soveltuvuus nanosuodatuksen esikäsittelyksi riippuu raakavedestä. Toisissa tapauksissa nanosuodatuksen esikäsittelynä toimivalla kemiallisella saostuksella voi olla jopa puhdistustulosta heikentäviä vaikutuksia. (Wiesner ja Laine 1996 s. 16.1) Kemiallisen saostuksen korkeiden kustannusten vuoksi sen käyttö nanosuodatuksen esikäsittelynä on suositeltavaa vain tapauksissa, joissa syöttöveden laatua ei muilla, taloudellisemmilla keinoilla saada nanosuodatuksen vaatimuksia täyttäväksi. (Kasper 1993)

Nanosuodatus on niin tehokas veden orgaanisen, epäorgaanisen ja mikrobiologisen aineksen poistossa, että esikäsittelyllä ei voida juurikaan vaikuttaa lopullisen tuoteveden laatuun, vaan sen tarkoitus on tuottaa nanosuodatukseen mahdollisimman hyvin soveltuvaa syöttövetä. Kemiallisella saostuksella pyritään poistamaan lähinnä partikkeleita ja kolloidista ainesta nanosuodatuksen syöttövedestä (Suratt 1993). Kemiallisen saostuksen seurauksena veden orgaanisen aineksen määrä, sameus ja mineraaliset kolloidit vähenevät.

#### Kemiallisesti saostetun veden vaikutus kalvojen tukkeutumiseen

Kemiallisessa saostuksessa vedessä oleva suspendoitunut ja kolloidinen aines tarttuvat toisiinsa suuremmiksi partikkeleiksi. Partikkeleiden koon kasvamisen ansiosta nanosuodatuskalvon läpi menevä vuo voi kasvaa kolmen eri syyn vaikutuksesta: partikkeleiden tunkeutuminen kalvoon vähenee, kalvon pinnalle muodostuvan partikkelikakun rakenne huokostuu, partikkeleiden kulkeutuminen pois kalvolta lisääntyy. Näitä mekanismeja on havainnollistettu kuvassa 5. (Wiesner ja Laine 1996 s. 16.2-16.4)

Todennäköisimmin kalvoa tukkeuttava partikkelikoko on 0,1-1 µm. Chowdhury et al. (1993) totesivat tutkimuksessaan, että kemiallisella saostuksella saadaan poistettua 57-99 % raakavedessä olevista alle 1µm partikkeleista. Muissa tutkimuksissa on havaittu suuremmilla kemikaaliannoksilla korkeampia reduktioasteita, joten hyvin toimivalla kemiallisella saostusprosessilla saadaan poistettua tehokkaasti kalvoja tukkivaa ainesta.



Kuva 5 Mekanismit, joilla kemiallinen saostus voi nostaa permeaatin vuota kalvon läpi: 1) vähentynyt tunkeutuminen huokosiin, 2) huokoisempi partikkelikakku ja 3) suurempi partikkeleiden kuljetus pois kalvolta. . (Wiesner ja Laîné 1996 s. 16.2)

Suodatinkalvon pinnalle muodostuvan partikkelikakun resistanssi pienenee partikkelikoon kasvaessa, koska kalvon pinnalle suuremmista partikkeleista muodostuvan partikkelikakun rakenne on huokoisempi kuin pienistä partikkeleista muodostuneen kakun. Pienemmän resistanssin lisäksi kemiallisesti käsitellyn syöttöveden partikkeleiden muodostaman partikkelikakun tiivistyminen on joissain tapauksissa vähäisempää kuin käsittelemättömän veden partikkeleiden tiivistyminen. Reiss ja Taylor (1995) havaitsivat tutkimuksessaan, että alumiinilla saostamalla esikäsitellyn veden kalvolle muodostama partikkelikakku ei tiivistynyt. Tutkimuksen tekijät epäilevät, että partikkelikakun tiivistymättömyys johtuu käsitellyssä vedessä olevista puristumattomista epäorgaanisista aineksista. Joissain tapauksissa flokkien tiivistyminen taas saattaa olla nopeampaa kuin vedessä alun perin olleiden partikkeleiden. Kalvon pinnalle kertyvän partikkelikakun ominaisresistanssi ja partikkeleiden tiivistyminen on voimakkaasti riippuvainen mekanismista, jolla saostuskemikaali destabiloi vedessä olevat orgaaniset ja epäorgaaniset epäpuhtaudet. Tämä mekanismi on puolestaan riippuvainen saostus olosuhteista, kuten pH:sta ja kemikaaliannoksesta. (Wiesner ja Laîné 1996 s. 16.3)

Läpimitaltaan alle  $0,1 \mu\text{m}$  olevat partikkelit kulkevat lähes täysin samaa rataa kuin virtaava neste. Seinävaikutukset ja leikkausvoimat työntävät partikkelia pois kalvon pinnasta. Partikkelia kalvolta pois työntävät voimat kasvavat partikkelikoon kasvaessa, joten

koaguloinnin vaikutuksesta syntyneet partikkelit eivät laskeudu kalvon pintaan yhtä helposti kuin pienemmät partikkelit, ja jos laskeutuvat, ne irtoavat kalvon pinnalta pieniä partikkeleita helpommin huuhtelussa. (Wiesner ja Laîné 1996 s. 16.3-16.4)

Kemiallisesti käsitellyn veden vaikutusta kalvoihin ja niitä tukkiviin aineksiin ei tunneta tarkasti. Edellä kuvatut vaikutukset liittyvät lähinnä kalvojen fysikaalisiin tukkeutumismekanismeihin, mutta koagulaatiolla on muiltakin, vielä tuntemattomia vaikutuksia sitä seuraavaan kalvokäsittelyyn. (Wiesner ja Laîné 1996 s. 16.3) Nanosuodatuksessa aineiden erottuminen tapahtuu fysikaalisen siivilöitymisvaikutuksen lisäksi myös kemiallisten prosessien seurauksena, joten kemiallisesti käsitellyn veden partikkeleiden kemialliset ja sähköiset ominaisuudet vaikuttavat huomattavasti kalvoprosessin toimintaan.

Johdettaessa kemiallisesti saostettua vettä kalvon läpi Wiesner ja Clark (1989) havaitsivat, että mitä suurempia syöttöveden partikkelit olivat, sitä suurempi oli kalvon tuotto. Kemiallisella saostuksella tuotetun veden partikkelikoko muuttui kemikaaliannoksen ja saostus-pH:n mukaan, joten saostusolosuhteita muuttamalla voidaan vaikuttaa tuotetun veden kalvontukkeuttamispotentiaaliin.

Käytettäessä epäorgaanisia saostuskemikaaleja on hyvä pitää mielessä, että kalvoprosessin syöttövedessä olevat kemikaalijäämät reagoivat mitä todennäköisimmin kalvon kanssa. Esimerkiksi alumiinilla saostettaessa muodostuva alumiinihydroksidi saattaa aiheuttaa kalvojen tukkeutumista. Alumiini on niukkaliukoisimmillaan pH:ssa 6,5-6,7. Jos kemiallinen saostus on suoritettu tätä alhaisemmassa tai korkeammassa pH:ssa syöttövedessä on jäännösalmiinia, joka voi aiheuttaa kalvojen tukkeutumista. (Suratt 1993)

Ferromuotoinen rauta ei vahingoita kalvoja ja se pidättyy suurimmaksi osaksi kalvoille. Ferro-ionin hapettuminen ferrimuotoiseksi aiheuttaa ongelmia kalvolla, sillä se muodostaa edelleen rautahydroksidia tai rautabikarbonaattia, jotka saostuvat kalvon pinnalle. (Suratt 1993)



### Kokemuksia kemiallisesta saostuksesta nanosuodatuksen esikäsittelynä

Härmä (1998, s 122-124) havaitsi tutkimuksessaan, että kemiallisesti esikäsitelty pintavesi aiheutti ajoittain nanosuodatuskalvojen voimakasta tukkeutumista. Erityisen selvää tukkeutuminen oli kun nanosuodatuskalvolle johdettu vesi otettiin suoraan flotaatiosta, ilman suodatusta. Tällöin flotaatioaltaasta karanneet flokit aiheuttivat selvästi kalvojen tukkeutumista. Muutenkin nanosuodatuksen voitiin osoittaa olevan herkkä sitä edeltävän käsittelyprosessin häiriöille. Chellam et al:n (1997) tutkimustulokset tukevat Härmän havaintoja. Chellam et al. havaitsivat tutkimuksissaan, että kemiallisesti saostetun veden johtaminen nanosuodatukseen ilman suodatusta nosti kalvojen tukkeutumismopeuden kuusinkertaiseksi verrattuna suodatettuun syöttöveteen.

Polyalumiinilla tai ferrikloridilla tapahtuvan kemiallisen saostuksen on havaittu hidastavan ultrasuodatuskalvon palautuvaa tukkeutumista, mutta sillä ei ole osoitettu olevan vaikutusta palautumattomaan, kalvon huokoskokoa pienemmistä partikkeleista ja kemiallisista reaktioista aiheutuvaan tukkeutumiseen. Kemiallinen saostus ei poista vedestä kaikkia pieniä partikkeleita, joten nämä jäävät kalvon syöttöveteen ja voivat tukkeuttaa kalvojen huokosia. Vedessä tapahtuvia kemiallisia reaktioita on puolestaan mahdotonta estää kokonaan, ja itseasiassa kemiallisella käsittelyllä voi olla jopa näitä reaktioita kiihdyttävä vaikutus. (Lahoussine-Turcaud et al. 1990a) Vaikka ultrasuodatuskalvot eroavatkin ominaisuuksiltaan nanosuodatuskalvoista, tutkimustuloksen voidaan olettaa pätevän myös nanosuodatuskalvojen kohdalla.

Dohan käänteisosmoosilaitoksen esikäsittelynä olleen kemiallisen saostuksen tuottaman syöttöveden laatu pysyi yleensä tasaisesti vaaditussa tasossa. Kemiallisesti saostetun veden SDI-arvo oli suurimman osan aikaa alle 4, mutta muutaman kerran syöttöveden laatu heikkeni niin paljon, että sitä ei voitu käyttää sellaisenaan kalvosuodatukseen. Häiriöt esikäsitellyn veden laadussa johtuivat pääasiassa hiekkasuodattimen tukkeutumisesta, pH:n säädön epäonnistumisesta, saostuskemikaalin annostuksen häiriöistä, sähkökatkoista johtuvista hämmentimen toimintahäiriöistä ja sään muutosten vaikutuksesta raakaveden laatuun. (Ebrahim et al. 1995)

Vaikka esikäsitellyn syöttöveden laatu oli Dohanin käänteisosmoosilaitoksella 97 % ajasta vaatimusten mukaista, monet tekijät heikensivät prosessin jatkuvaa käyttöä. SDI-arvon vaihtelu, kemikaalien suuri kulutus, kalvojen huuhteluiden tiheä frekvenssi ja kemikaalien, energian ja tuoteveden korkeasta kulutuksesta johtuvat korkeat käyttökustannukset heikensivät kemiallisen saostuksen käyttökelpoisuutta käänteisosmoosikäsitellyn esikäsitellynä. (Ebrahim et al. 1995) Havaittujen ongelmien yleisen laadun vuoksi niiden voidaan olettaa pätevän myös hyödynnettäessä kemiallista saostusta nanosuodatuksen esikäsitellynä.

### 2.2.3 Kemiallinen saostus verrattuna muihin esikäsitelymenetelmiin

Kemiallisen saostuksen käytössä kalvoprosessien esikäsitellynä on selviä heikkouksia. Näiden ongelmien ratkaisemiseksi kemialliselle saostukselle on kehitetty vaihtoehtoisia esikäsitelytapoja. Yleisimmin käytettyjä kemialliselle saostukselle vaihtoehtoisia esikäsitelyprosesseja ovat hiekkasuodatus, aktiivihiihluodatus sekä kalvosuodatus nanosuodatuskalvoa löysemmällä kalvolla. Tietyn esikäsitelytavan toimivuus joissakin olosuhteissa, ei välttämättä takaa, että se on kaikissa tapauksissa paras esikäsitelymenetelmä, joten kulloinkin käytettävä esikäsitelyprosessi on valittava tilanteen mukaan. Lähes aina mikro- tai ultrasuodatuksella tuotettu syöttövesi on kuitenkin laadultaan korkeatasoista ja hyvin nanosuodatuksen soveltuvaa. Toisaalta kalvoprosessien korkeat kustannukset heikentävät niiden käyttömahdollisuuksia.

Reiss ja Taylor (1995) vertasivat tutkimuksessaan alumiinilla saostamalla, aktiivihiihluodatuksella ja mikrosuodatuksella käsiteltyä vettä sekä käsittelemätöntä raakavettä nanosuodatuksen syöttövesinä. Vertaamalla tutkittujen vesien SDI- ja MFI-arvoja sekä nanosuodatuksen tuoton laskua havaittiin, että kaikkien indikaattoreiden perusteella nanosuodatuskalvojen tukkeutumisenopeuden järjestys esikäsitelyn mukaan oli seuraava: mikrosuodatus < alumiinisaostus < aktiivihiihluodatus < raakavesi.

Chellam et al. (1997) vertailivat ultra- ja mikrosuodatusta sekä perinteistä kemiallista käsittelyä nanosuodatuksen esikäsitelyvaihtoehtoina. Nanosuodatuskalvon tukkeutuminen oli

ultra- ja mikrosuodatetulla vedellä huomattavasti vähäisempää kuin kemiallisesti käsitellyllä vedellä.

Bou-Hamad et al. (1997) vertasivat rantaimelystä, mikrosuodatusta ja kemiallista saostusta meriveden esikäsittelynä käänteisosmoosia varten. Kemiallisen saostetun syöttöveden laatu osoittautui vaihtelevaksi, eikä siten kovin luotettavaksi valinnaksi käänteisosmoosilaitoksen syöttövedeksi. Rantaimelys havaittiin luotettavaksi käsittelytekniikaksi, joka tuottaa tasalaatuista, käänteisosmoosikäsittelyyn laadultaan hyvin soveltuvaa vettä. Verrattuna kemialliseen käsittelyyn rantaimelytyksen kustannukset ovat pienet, sillä siinä ei tarvita kemikaaleja ja energian kulutus on pientä. Myös mikrosuodatuksen tuotevesi soveltuu erittäin hyvin käänteisosmoosikäsittelyn syöttövedeksi, mutta käyttövarmuuden kannalta rantaimelys havaittiin kolmesta verrattavasta esikäsittelytavasta parhaimmaksi.

### 3. TUTKIMUSMENETELMÄT

#### 3.1 Olosuhteet

Tutkimuksissa käytettiin raakavetenä Espoon Dämmanin pintavesilaitoksen raakavettä. Dämmanin tekojärven vesi on humuspitoista ja pehmeää, tyypillistä suomalaista pintavettä. Taulukossa 1 on esitetty Dämmanin laitoksen laadunvalvonnan vuosiyyhteenvedosta 1997 poimittuja raakaveden ja puhdistetun veden laadun arvoja. Tutkimuksessa saadut analyysitulokset kokeellisessa osassa käytetyistä raakavesiotoksista on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 1 Raaka- ja käsitellyn veden laatu Dämmanin vesilaitoksella vuonna 1997

Näyte	pH	KMnO <sub>4</sub> - luku mg/l	Sameus FTU	UV-abs. 254 nm ./l cm	Fe µg/l	Al µg/l
Raakavesi						
Keskiarvo	6,3	35	6,1	0,304	650	200
Minimi	6,1	25	1,5	0,194	250	30
Maksimi	6,6	49	18	0,428	1200	410
Puhdasvesi						
Keskiarvo	8,2	8,0	0,29	0,042	< 30	90
Minimi	7,7	5,7	0,02	0,020	< 20	10
Maksimi	8,8	10,2	1,5	0,166	50	350



Taulukko 2 Analyysitulokset kokeellisessa osassa käytetyistä raakavesiotoksista

Näyte	pH	KMnO <sub>4</sub> - luku mg/l	Sameus FTU	TOC mg/l	UV-abs. 254 nm ./l cm	Fe µg/l	Al µg/l
10.9.1998	6,5	42		10,2		620	
16.9.1998	6,3	42	2,7	10,7	0,430	780	190
28.9.1998		43	3,5	10,6	0,459	750	270
6.10.1998	6,6	40	2,8	9,6	0,403	580	240
13.10.1998	6,2	39	2,6		0,358	450	130
6.11.1998	6,4		12,0	10,7	0,541		660
16.11.1998	6,5	41	6,5	9,7	0,450		520
25.11.1998		43	5,7	10,4	0,460	840	
30.11.1998	6,5	43	7,5	11,4	0,480	1000	970
2.12.1998	6,5	43	7,0	11,4	0,516	1000	920
keskiarvo	6,4	42	5,6	10,5	0,455	752	486
minimi	6,2	39	2,6	9,6	0,358	450	132
maksimi	6,6	43	12,0	11,4	0,541	1007	965
keskihajonta	0,13	1,57	3,10	0,64	0,06	197,47	331,90

Suomessa pintavedet ovat talvella kylmiä, mikä heikentää saostustulosta. Tutkimuksen saostuskokeet suoritettiin +2 °C vedellä, jotta saatiin tietoa koaguloinnin onnistumisesta alhaisessa lämpötilassa. Koelaitteisto oli sijoitettu ilmastoituun huoneeseen jonka lämpötila oli asetettu +2 °C:een. Huoneen lämpötilaa tarkkailtiin tutkimuspäivinä ja sen havaittiin vaihtelevan  $\pm 1^\circ\text{C}$  säädetystä lämpötilasta. Käsiteltävä vesi noudettiin Dämmanilta koetta edeltävänä päivänä tutkimushuoneeseen jäähtymään. Tällä menettelyllä varmistettiin, että käsiteltävän veden lämpötila oli kaikissa kokeissa sama.

Kemikaaliannos ja saostus-pH ovat tärkeimmät saostustulokseen vaikuttavat tekijät, mutta myös pikasekoituksen, hämmennyksen ja selkeytyksen olosuhteet ja kesto sekä kemikaalien syöttöjärjestys vaikuttavat jonkin verran saostuksella saavutettaviin tuloksiin. Viimeksi mainitut tekijät pyrittiin pitämään kokeiden aikana vakioina tulosten luotettavuuden ja vertailukelpoisuuden takaamiseksi.

Tutkimuksessa suoritettiin kaksi koesarjaa. Ensimmäisessä koesarjassa verrattiin viiden eri saostuskemikaalin puhdistustehoa perinteisin koaguloinnin onnistumisen arviointikriteerein. Nämä kokeet suoritettiin flokkulaattorissa 1 litran näytteillä. Toisen koesarjan kokeet suoritettiin saavissa 70 litran näyte-erillä, jolloin näytteen tilavuus mahdollisti saostuksen puhdistustuloksen arvioinnin nanosuodatuksen kannalta.

### 3.2 Astiakokeet flokkulaattorissa (astiakokeet)

#### 3.2.1 Periaate

Tutkimuksen ensimmäisessä vaiheessa verrattiin viittä saostuskemikaalia astiakokeissa saatujen reduktioiden perusteella. Astiakokeiden perusteella määritettiin eri saostuskemikaalien sopivin annos ja saostuksen optimaalinen pH-alue TOC:n, UV-absorbanssin ja sameuden reduktion sekä metallisuolan metallijäännöksen suhteen. Astiakokeissa kemikaalien puhdistuskykyä ei vielä arvioitu nanosuodatuksen kannalta, vaan pyrittiin haarukoimaan saavimittakaavassa tehtäviin jatkotutkimuksiin kaksi parhaimmat puhdistustulokset antavaa kemikaalia. Edellä kuvatulla koejärjestelyllä saatiin suoritettua kemikaaliannosten ja saostus-pH:n optimointi mahdollisimman tehokkaasti, ennen suuremmalla vesimäärällä MFI:n ja SDI:n määrittämiseksi suoritettavia saavikokeita.

Tutkituilla kemikaaleilla suoritettiin ensin astiakokeet eri kemikaaliannoksilla periaatteessa vakio pH:ssa. Käytännössä pH:n pitäminen vakiona osoittautui lähes mahdottomaksi. Kemikaaliannoskokeiden jälkeen suoritettiin pH:n säätökokeet saostuskemikaalin optimiannostusta hieman huonommalla annostuksella, pitämällä kemikaaliannos vakiona ja muuttamalla saostus-pH:ta. pH:n säätökokeissa ei käytetty saostuskemikaalin optimiannosta, koska tätä huonommalla annostuksella puhdistustulokset eri saostus-pH:issa saadaan paremmin esille.

Astiakokeiden pH-alue valittiin kullekin saostuskemikaalille laajentaen hieman molempiin suuntiin valmistajan ohjeissa ja kirjallisuudessa esiintyviä optimi pH-alueita. Optimaalisen pH:n säätökemikaaliannoksen löytämiseksi astiakokeita suoritettiin suositellun pH-alueen sisällä hieman erilaisilla pH:n säätökemikaaliannoksilla.

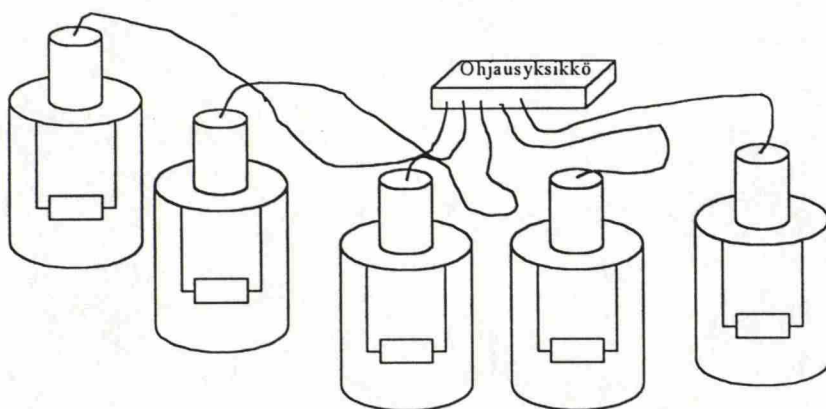
#### 3.2.2 Kokeiden suoritus

Raakavesiotosten laatu määritettiin koejakson aikana olevien laadunvaihteluiden sekä käsittelyvaihtoehtojen aikaansaamien reduktioiden selvittämiseksi. Analyysitulokset on esitetty taulukossa 1. Jos raakavesiotosta säilytettiin ilmastoidussa huoneessa useampia

päiviä, esimerkiksi viikonlopun yli, ennen kokeiden suoritusta, siitä otettiin näytteet analyysia varten heti otoksen saavuttua ja ennen kokeiden aloittamista. Tällä menettelyllä pyrittiin havaitsemaan raakavedessä säilytyksen aikana mahdollisesti tapahtuvat muutokset. Raakavedestä määritettiin pH,  $\text{KMnO}_4$ -luku, TOC, sameus sekä alumiini- ja rautapitoisuus.

Saostuskokeissa pH:n säätöön käytettävä etualkali- eli pH:n säätökemikaaliannos määritettiin ennen varsinaisia astiakokeita tutkimalla saostuskemikaalien eri vahvuisten liuosten pH:n muutosta etualkalilisäyksen suhteen. Titrauskokeissa saostuskemikaali lisättiin veteen ennen etualkalia. Astiakokeissa kemikaalien syöttöjärjestys oli päinvastainen, eikä saostus-pH asettunut samoilla kemikaaliannoksilla täsmälleen samaan arvoon kuin titrauskokeissa. pH:n muutos oli kuitenkin saman suuruinen eri kemikaaliannoksilla, joten tulosten verrattavuus säilyi hyvänä.

Astiakokeet suoritettiin flokkulaattorissa, joka koostuu dekantterilaseista, sekoittimista sekä sekoitusajan ja -nopeuden ohjausyksiköistä. Flokkulaattorin kaaviokuva on esitetty kuvassa 6. Ohjausyksikköön ohjelmoitiin pikasekoituksen, hämmennyksen ja selkeytyksen kestot sekä sekoitusnopeudet, jotka pidettiin vakioina koko tutkimuksen ajan.



Kuva 6 Flokkulaattori

Tietty määrä pH:n säätökemikaalia lisättiin ja sekoitettiin dekantterilasiin mitattuun 1000 ml:an raakavettä. Tämän jälkeen käynnistettiin ohjausyksikköön ohjelmoitu sekoitusohjelma ja lisättiin valittu määrä saostuskemikaalia välittömästi pikasekoituksen alettua. Näytteen pH mitattiin pikasekoituksen loputtua, halutun saostus-pH:n varmistamiseksi. Jos pH ei ollut oikea koe keskeytettiin ja aloitettiin uudestaan. Flokinmuodostusta sekä syntyvän flokin



ominaisuuksia tutkittiin visuaalisesti hämmennyksen aikana. Hämmennyksen jälkeen puolestaan seurattiin flokin laskeutumisnopeutta selkeytyksen aikana. Astiakokeiden sekoitus-ohjelma on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3 Astiakokeiden sekoitusohjelma

Käsittelyvaihe	Aika	Kierrosnopeus r/min
Pikasekoitus	30 s.	400
Hämmennys	30 min.	50
Laskeutus	30 min.	

Laskeutusajan päätyttyä dekanterilasista imettiin injektioruiskulla hieman vedenpinnan alapuolelta noin 25 ml:n vesinäyte sameusmittausta varten ja noin 300 ml:n näyte suodatukseen. Tämän jälkeen dekanterilasiin jäävän veden pH mitattiin. TOC-, UV-absorbanssi ja metallianalyysijä varten näyte suodatettiin suppilossa Munktel 3-suodatin-paperin läpi. Suodatin paperiksi valittiin Munktel 3, koska Kemira on omissa tutkimuksissaan todennut sen vastaavan parhaiten Oulun vesilaitoksen prosessin hiekka-suodatusta sameuden, alumiinin ja orgaanisen aineksen poiston suhteen (Laine 1998). TOC- ja UV-absorbanssimäärityksiä varten näyte suodatettiin suoraan 125 ml:n kirkkaisiin hioskorkillisiin lasipulloihin ja 100 ml:n näytteet metallianalyysiä varten muovipulloihin. Metallianalyysinäytteet kestävästi lisäämällä 1,0 ml 4 molaarista rikkihappoa 100 ml:n näytevetä.

### 3.2.3 Käytetyt kemikaalit

Natriumbikarbonaatti,  $\text{NaHCO}_3$

Astiakokeissa pH:n säätöön käytettiin natriumbikarbonaattia, joka soveltuu alhaisen emäsvakionsa ( $\text{pK}_\text{A} = 10,3$ ) ansiosta hyvin pienen mittakaavan saostuskokeisiin. Lisättäessä heikkoa happoa käsiteltävään veteen pH-muutokset ovat helpommin hallittavissa kuin vahvalla hapolla. Astiakokeiden, joissa käsiteltävän veden tilavuus on pieni, pH:n säätötavoitearvoon olikin helpompaa suorittaa natriumbikarbonaatilla kuin saavikokeissa ja laitosmittakaavassa käytettävällä lipeällä. (Pyrhönen 1998, s.86-87) Astiakokeissa käytettiin natriumbikarbonaattia laimennoksina 25 g/l ja 2,5 g/l.

### Alumiinisulfaatti, ALG.

ALG on tällä hetkellä yleisimmin Suomessa käytettävä alumiinipohjainen saostuskemikaali. ALG:n aktiiviset, kemialliseen saostukseen osallistuvat ainekset ovat kolmenarvoisia alumiiniyhdisteitä. Olomuodoltaan ALG on kiinteä, rakeinen ja vaalea kemikaali, joka tavallisesti liuotetaan veteen ennen annostelua. Laitosmittakaavassa käytettävä liuosväkevyys on 5-40 %. (Kemira Chemicals Oy, Kemwater 1994) Astiakokeissa tarvittavan pienen kemikaaliannoksen vuoksi kokeissa käytetyn ALG-liuoksen väkevyys oli 1%. ALG:n kemialliset ja fysikaaliset tiedot on esitetty taulukossa 4.

### Polyalumiinikloridi, KEMPAC 20

Kempac 20 on Dämmanin pintavesilaitoksella tällä hetkellä käytettävä saostuskemikaali. Kempac 20 saostaa tehokkaasti humusta, joten se sopii erityisesti humuspitoisten vesien kemialliseen saostukseen. Alumiinisulfaattiin verrattuna Kempac 20 alentaa vähemmän käsiteltävän veden pH:ta ja alkaliteettia. Kempac 20:n aktiiviset, kemialliseen saostukseen osallistuvat ainekset ovat moniarvoisia alumiiniyhdisteitä. Olomuodoltaan Kempac 20 on nestemäinen, vaalean keltainen kemikaali, joka annostellaan laimentamattomana suoraan veteen. (Kemira Chemicals Oy, Kemwater 1994) Kemikaalin ominaisuuksiin laimennettaessa mahdollisesti tulevien muutosten välttämiseksi, Kempac 20 annosteltiin astiakokeissakin laimentamattomana. Saostustulokset muuttuvat johdonmukaisesti kemikaaliannoksen muuttuessa, joten laimentamattoman ja erittäin viskoosin kemikaalin annostelussa onnistuttiin, vaikka käytetyt kemikaaliannokset olivat alle 200 µl ja erot eri annoskokojen välillä olivat hyvin pieniä. Kempac 20:n kemialliset ja fysikaaliset tiedot on esitetty taulukossa 4.

### Ferrikloridisulfaatti, Finnferri

Finnferri on tällä hetkellä monipuolisuutensa ja hyvän puhdistustehonsa ansiosta yleisin suomalaisilla vesilaitoksilla käytetty rautapohjainen saostuskemikaali. Finnferrin aktiiviset, kemialliseen saostukseen osallistuvat ainekset ovat kolmenarvoisia rautayhdisteitä. Olomuodoltaan Finnferri on nestemäinen, tumman ruskea kemikaali, joka annostellaan joko

laimentamattomana tai vedellä laimennettuna. (Kemira Chemicals Oy, Kemwater 1994) Astiakokeissa Finnferri annosteltiin laimentamattomana. Laimentamattoman kemikaalin annosteluun pätevät samat huomiot kuin Kempac 20:n kohdalla. Finnferrin kemialliset ja fysikaaliset tiedot on esitetty taulukossa 4.

#### Ferrisulfaatit, PIX-115 ja PIX-322

PIX-115 ja PIX-322 ovat moniin käyttökohteisiin soveltuvia saostuskemikaaleja. Kemikaalien aktiiviset, kemialliseen saostukseen osallistuvat ainekset ovat kolmenarvoisia rautayhdisteitä. PIX-322 sisältää PIX-115:een ja Finnferriin verrattuna vähän mangaania ja muita käsittelyn kannalta haitallisia metallijäämiä. Mangaanin poisto on usein yksi raaka-veden käsittelyn tavoitteista, joten sen vähäinen määrä saostuskemikaalissa on suotavaa. Sekä PIX-115 että PIX-322 ovat olomuodoltaan nestemäisiä, tumman ruskeita kemikaaleja, jotka annostellaan joko laimentamattomina tai vedellä laimennettuina. (Kemira Chemicals Oy, Kemwater 1994) Astiakokeissa kemikaalit annosteltiin laimentamattomina. Laimentamattoman kemikaalin annosteluun pätevät samat huomiot kuin Kempac 20:n kohdalla. PIX-115:n ja PIX-322:n kemialliset ja fysikaaliset tiedot on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 4 Tutkimuksessa käytettyjen saostuskemikaalien kemiallisia ja fysikaalisia ominaisuuksia (Kemira Chemicals Oy, Kemwater 1994, 1998)

Ominaisuus	ALG Alumiini- sulfaatti	Kempac 20 Polyalumiini- kloridi	Finnferri Ferrikloridi- sulfaatti	PIX - 115 Ferrisulfaatti	PIX - 322 Ferrisulfaatti
Al <sup>3+</sup> , %	9,0	7,3			
Fe <sup>3+</sup> , %	< 0,01	< 0,02	12,3	12,0	11,9
Me <sup>3+</sup> , mol/kg	3,4	2,6	2,2	2,15	2,13
Cl <sup>-</sup> -pit., %		22	7,5		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -pit., %					30
Mn, mg/kg				800	3,1
Tiheys, kg/l		1,3	1,502	1,546	1,521
pH		< 1	< 1	< 1	< 1
Ulkonäkö	valkea, rakeinen	keltainen nestemäinen	tummanruskea nestemäinen	tummanruskea nestemäinen	tummanruskea nestemäinen

Kemikaaliannokset, joilla tutkimuksessa lähdettiin liikkeelle määräytyivät käsiteltävän veden KMnO<sub>4</sub>-luvun perusteella. Vaadittavaan puhdistustulokseen tarvittava alumiinisulfaattiannos on yleensä käsiteltävän veden KMnO<sub>4</sub>-luvun suuruinen, joten ALG annokset valittiin 10 mg/l



välein 50 mg/l:ssa annoskoon molemmin puolin. Tutkimuksen aloituksen aikaan Dämmanin veden  $\text{KMnO}_4$ -luku oli 48 mg/l. Muiden saostuskemikaalien annokset laskettiin ALG annoksista siten, että aktiivisen metallin määrä eri kemikaalien annoksissa oli suunnilleen sama. Alkuperäiset tutkimukseen suunnitellut kemikaaliannokset on esitetty taulukossa 5. Jos astiakokeissa havaittiin, että suurempi kemikaaliannos olisi tarpeellinen, niin alkuperäistä annoshaitaria laajennettiin ylöspäin.

Taulukko 5 Tutkimuksessa käytettyjä kemikaaliannoksia

Kemikaali	Kemikaalin Me 3 <sup>+</sup> pit.			Kemikaaliannokset			
	mol/kg			mg/l			
ALG	3,40	20	30	40	50	60	70
Kempac 20	2,60	25	37	49	62	74	86
Finnferri	2,20	30	46	61	76	91	106
PIX - 115	2,15	31	47	62	78	93	109
PIX - 322	2,13	31	47	63	78	94	110

### 3.2.4 Suoritetut analyysit

Tutkimuksessa suoritetut vesianalyysit tehtiin pääasiassa Teknillisen korkeakoulun vesihuoltolaboratoriossa. Sameuden ja pH:n analysointi suoritettiin Teknillisen korkeakoulun vesitalouslaboratoriossa.

#### pH

pH kuvaa veden vety-ioni konsentraatioita, eli veden happamuuden tai emäksisyyden voimakkuutta. pH:n määrittäminen suoritettiin standardin SFS 3021 (1979) mukaisesti pH-mittarilla, johon oli kytketty yhdistelmäelektrodi. pH-mittari kalibroitiin pH 7,0 ja 4,0 puskuriliuoksilla jokaisen koepäivän alussa. Näytteiden pH mitattiin suoraan astiakokeiden dekantterilasista pikasekoituksen ja laskeutuksen jälkeen. pH-mittarin kalibrointi suoritettiin mitattavien näytteiden lämpötilassa eli +2°C olevilla puskuriliuoksilla.

## KMnO<sub>4</sub>-luku

Kaliumpermanganaattiluku kuvaa veden kemiallista hapenkulutusta käytettäessä kaliumpermanganaattia hapettimena. Kemiallinen hapenkulutus on ilmoitetun hapettimen kanssa ekvivalentti määrä happea, jonka näytteen orgaaninen aines kuluttaa määrättyissä reaktioolosuhteissa. Kemiallista hapenkulutusta voidaan siis käyttää vedessä olevan orgaanisen aineksen määrän arviointiin. Standardin SFS 3036 (1981) mukaan suoritettussa analyysissä happamaksi tehtyyn näytteeseen lisätään tunnettu määrä kaliumpermanganaattia ja sitä pidetään 20 minuuttia kiehuvaassa vedessä. Näytteen hapettuvat ainekset pelkistävät osan permanganaatista. Pelkistymättömän permanganaatin määrä määritetään jodometrisesti, ja permanganaatin kulutuksesta saadaan laskettua näytteen KMnO<sub>4</sub>-luku. Raakavesiotoksista otettiin näyte muovipulloon mahdollisimman pian noudon jälkeen ja se kestävästi lisäämällä 1 ml 4 molarista rikkihappoa 100 ml:an näytettä. Tulokset ilmoitetaan milligrammoina litraa kohti [mg/l]. Määrittäminen soveltuu vesille joiden KMnO<sub>4</sub>-luku on suurempi kuin 4 mg/l

## TOC

TOC mittaa sekä vedessä olevan liuenneen että liukenemattoman orgaanisen aineksen hiilen määrää. TOC analyysi suoritettiin standardin SFS-EN 1484 (1997) mukaan Astro 2001 analysaattorilla, jossa veden orgaaninen hiili hapetetaan UV-valon vaikutuksesta hiilidioksidiksi. Vapautuneen hiilidioksidin määrä, joka on suoraan verrannollinen näytteen orgaanisen aineksen pitoisuuteen, mitataan infrapuna-analysaattorilla. Näytteet otettiin kirkkaisiin hioskorkillisiin lasipulloihin, ja niitä säilytettiin jääkaapissa tai ilmastoidussa tutkimushuoneessa +2°C lämpötilassa 1-7 vuorokautta ennen analysointia. Tulokset ilmoitetaan milligrammoina hiiltä litraa kohti [mg/l]. Määritettävien näytteiden orgaanisen hiilen pitoisuuden täytyy olla 0,3-1000 mg/l.

## UV-absorbanssi

Veden UV-absorbanssi on suuntaa antava arvio vedessä olevan ultraviolettivaloa absorboivan orgaanisen aineksen kokonaispitoisuudesta. UV-absorbanssi mitattiin fotometrisesti spektrofotometrillä 254 nm:n aallonpituudella 1 tai 4 cm:n kvartsikyvettiä käyttäen. Pääasiassa käytettiin isompaa kyvettiä. Raakavettä analysoidessa UV-absorbanssin arvot kuitenkin

ylittivät 4 cm:n kyvetillä spektrofotometrin määrittäsalueen, joten tällöin käytettiin 1 cm:n kyvettä. Näytteitä ei suodatettu ennen analysointia, sillä astiakokeiden suodatuksen ja saavikokeiden hiekkasuodatuksen voidaan olettaa poistavan vedestä määrittästä häiritsevät partikkelit. Näytteet otettiin kirkkaisiin hioskorkillisiin lasipulloihin, ja niitä säilytettiin jääkaapissa tai ilmastoidussa tutkimushuoneessa +2°C lämpötilassa 1-7 vuorokautta ennen analysointia. Tulokset ilmoitetaan yksikössä  $\text{cm}^{-1}$ . Määrittäys on luotettava absorbanssien arvoilla 0,005-0,900. (5910, 1995)

### Sameus

Veden sameus aiheutuu siinä olevista useista erilaisista liukenemattomista aineksista. Määrittäys suoritettiin standardin SFS-EN 27027 (1994) mukaisesti. Sameuden mittaus suoritettiin Hach –analysointorilla, jonka toiminta perustuu näytteen läpi kulkevan valosäteilyn hajontaan. Laitteen kalibrointi suoritettiin laitevalmistajan valmiilla kalibrointikyveteillä. Näytteet otettiin pieniin dekanterilaseihin, ja mittaus suoritettiin samana päivänä. Näytteet otettiin huoneenlämpöön ennen määrittäystä näytekyvetin huurtumisen estämiseksi. Tulokset ilmoitetaan formatsiinisissa sameusyksiköissä [FTU].

### Rauta

Happipitoisissa vesissä rauta esiintyy yleensä humukseen sitoutuneena kompleksiyhdisteenä, kolloidisena saostumana tai kiintoaineeseen sitoutuneena. Määrittäessä veden kokonaisrautapitoisuutta näyte täytyykin hapettaa raudan saamiseksi reagoivaan muotoon. Veden raudan määrittäys suoritettiin standardin SFS 3028 (1976) mukaisesti. Rauta hapetettiin happamissa olosuhteissa peroksidisulfaatilla autoklaavissa. Tämän jälkeen näytteeseen lisättiin hapettuneen raudan kanssa reagoivia reagensseja, joiden vaikutuksesta näyte muuttui violetiksi. Näytteen absorbanssi mitattiin spektrofotometrillä aallonpituudella 593 nm. Veden kokonais-rautapitoisuus laskettiin näytteen absorbanssista rautastandardien absorbanssien vertailu-käyrän avulla. Näytteet otettiin muovipulloihin ja ne kestävästi lisäämällä 1 ml 4 molaarista rikkihappoa 100 ml:n näytteeseen. Tulokset ilmoitetaan mikrogrammoina litrassa [ $\mu\text{g/l}$ ]. Menetelmä soveltuu 5-1500  $\mu\text{g/l}$  rautapitoisuuksien analysointiin. Astiakokeissa veden rautapitoisuus määritettiin vain rautapohjaisilla saostus-kemikaaleilla käsitellystä vedestä.



## Alumiini

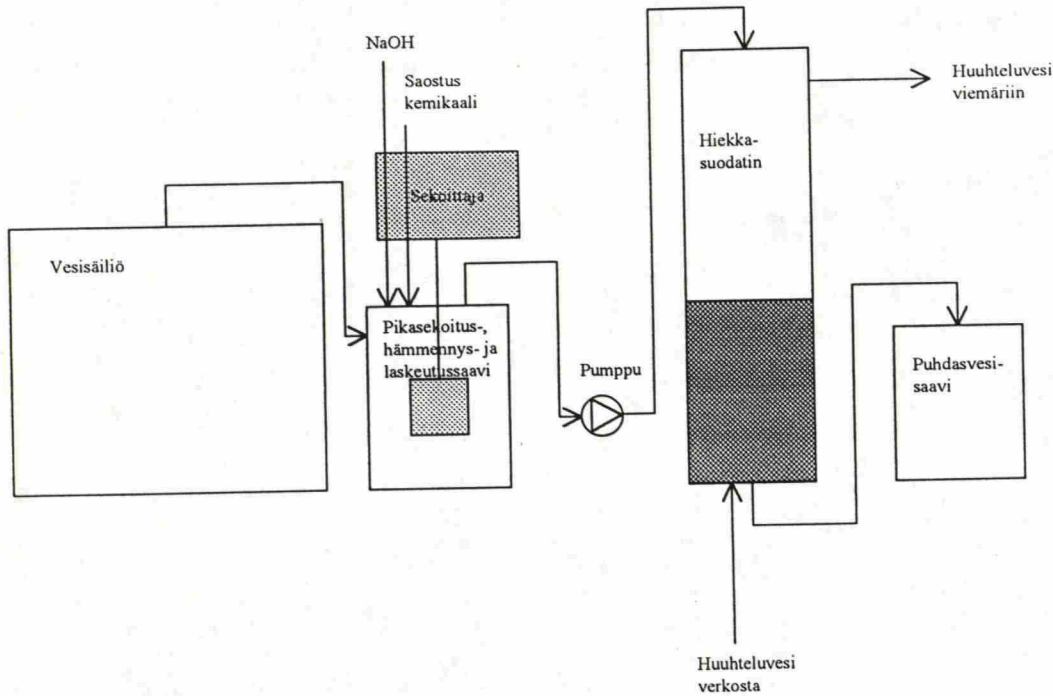
Alumiini esiintyy vedessä monina eri yhdisteinä. Happolisäyksellä ja kuumentamalla nämä yhdisteet saadaan pyrokatekolisulfonfaleenin kanssa reagoivaan muotoon. Veden alumiinin määrittäminen suoritettiin standardin SFS 5736 (1992) mukaan. Näytettä kuumennettiin vesihauteessa, jonka jälkeen siinä oleva alumiini reagoi näytteeseen lisättyjen reagenssien kanssa muodostaen kellertävän yhdisteen. Tämän jälkeen näytteen absorbanssi mitattiin spektrofotometrillä aallonpituudella 580 nm. Veden happoliukoisien alumiinien pitoisuus laskettiin näytteen absorbanssista alumiinistandardien absorbanssien vertailukäyrän avulla. Näytteet otettiin muovipulloihin ja ne kestävästi lisäämällä 1 ml 4 molaarista rikkihappoa 100 ml:n näytteeseen. Tulokset ilmoitetaan mikrogrammoina litrassa [ $\mu\text{g/l}$ ]. Analyysillä määritettävissä oleva alumiinipitoisuus on 10-400  $\mu\text{g/l}$ . Astiakokeissa veden alumiinipitoisuus määritettiin vain alumiinipohjaisilla saostuskemikaaleilla käsitellystä vedestä.

### 3.3 Astiakokeet saavissa (saavikokeet)

#### 3.3.1 Periaate

Tutkimuksen toiseen vaiheeseen valittiin astiakokeiden perusteella kaksi kemikaalia: Kempac 20 ja Finnferri. Saavikokein pyrittiin etsimään kemikaalien puhdistustehon eroa nano-suodatuksen kannalta määrittämällä kemiallisesti saostetun ja hiekkasuodatetun veden MFI- ja SDI-arvot. Lisäksi selvitettiin MFI- ja SDI-arvojen riippuvuutta veden TOC-pitoisuudesta, UV-absorbanssista, sameudesta ja jäännösmetallipitoisuudesta. Saavikokeissakin suoritettiin ensin koesarja optimaalisen kemikaaliannoksen löytämiseksi ja sen jälkeen optimikemikaaliannoksella pH:n säätösarja. Koesarjojen suorittamisessa noudatettiin samoja periaatteita kuin astiakokeiden kohdalla.

Saavikokeiden laitteisto koostui 300 l:n vesisäiliöstä, koaguloitisaavista, sekoittajasta ja sen lavasta, hiekkasuodattimesta, pumpusta ja käsitellyn veden saavista. Laitteisto on esitetty kaaviona kuvassa 7.



Kuva 7 Saavikokeissa käytetty tutkimuslaitteisto

### 3.3.2 Kokeen suoritus

Vesi tuotiin saavikokeita varten kokeita edeltävänä päivänä Dämman järvestä kahdella 200 litran säiliöllä. Kuljetussäiliöistä vesi pumpattiin lämpötilan tasaantumiseksi säiliöön ilmastoituun  $+2^{\circ}\text{C}$  lämpötilassa olevaan tutkimushuoneeseen. Raakaveden laatu määritettiin samoja periaatteita noudattaen kuin astiakokeiden kohdallakin.

Jokaista koetta varten säiliöstä siirrettiin ämpärillä 70 litraa vettä sekoitussäiliöön. Sekoittajan lapa asetettiin paikoilleen ja sekoittaja käynnistettiin nostamalla pyörimisnopeus vähitellen 1500 kierrokseen minuutissa. Raakaveden lisättiin tarvittava annos pH:n säätökemikaalia. Etu-alkalin sekoitettua veteen, siihen lisättiin saostuskemikaaliannos, jonka jälkeen pikasekoitusta jatkettiin 2 minuuttia. Tämän jälkeen pyörimisnopeus laskettiin 50 kierrokseen minuutissa. Puolen tunnin hämmennysvaiheen jälkeen sekoitus katkaistiin ja veteen annettiin laskeutua 30 minuuttia. Saostusprosessin toteutus on esitetty taulukossa 6.

Taulukko 6 Saavikokeissa käytetty sekoitusohjelma

Käsittelyvaihe	Aika min	Kierrosnopeus r/min
Pikasekoitus	2	1500
Hämmennys	30	50
Laskeutus	30	

Sekoituksessa kokeiltiin kolmea erilaista lapaa: laitteen mukana tullutta pientä lapaa sekä kahta koetta varten valmistettua suurempaa, sekoitusastian koon mukaan mitoitettua lapaa. Tutkimuslaitteistoa varten rakennetut ja mitoitettut lavat nimettiin isoksi ja uudeksi lavaksi, ja sekoituslaitteen mukana tullut lapa pieneksi lavaksi.

Astiakoon mukaan mitoitetuilla lavoilla flokki jäi kahdessa kokeessa kemikaaliannoksella, jolla muuten päästiin hyvään puhdistustulokseen, muodostumatta tai se oli liian pientä silmin havaittavaksi tai laskeutuakseen gravitaation vaikutuksesta. Nämä epäonnistuneet kokeet keskeytettiin, joten niitä ei ole mainittu tuloksien yhteydessä, eikä niistä ole olemassa analyysituloksia. Pienellä lavalla flokkaustulos oli suoritettujen kokeiden perusteella tasainen, eli kaikilla käytetyillä kemikaaliannoksilla saatiin aikaan laskeutumiskelpoinen flokki, eikä lavan käyttäytymisen havaittu vaihtelevan eri kokeissa. Saavikokeiden tulokset kappaleessa olevasta taulukosta 20 havaitaan, että isolla lavalla päästiin kemikaaliannoksella 99 mg/l sameuden, jäännösalmiinin ja orgaanisen aineksen poiston suhteen parempaan tulokseen kuin pienellä lavalla, mutta MFI:n ja SDI:n suhteen pienellä lavalla suoritettu sekoitus oli parempi. Käsittelyn veden MFI- ja SDI-arvot olivat tutkimuksessa kemiallisessa saostuksessa minimoitavat tekijä. Kahden edellä esitetyn syyn perusteella saavikokeiden sekoittajaksi valittiin pieni lapa. Lavan pienuuden kompensoimiseksi pikasekoitusaika nostettiin flokkulaattorilla suoritettujen astiakokeiden 30 sekunnista 2 minuuttiin saavikokeissa.

Huono flokinmuodostus käytettäessä suurempia lapoja johtui todennäköisesti liian voimakkaasta hämmennyksestä. Sekoittajan alin mahdollinen pyörimisnopeus oli 50 kierrosta minuutissa, joten alhaisempia hämmennyksen pyörimisnopeuksia ei olisi voitu tutkimuksen laitteistolla käyttää.



Lavan valitsemiseksi suoritettu lapojen vertailu on ilmeisen riittämätön arvioimaan eri lapojen vaikutusta flokkaustulokseen. Tässä tapauksessa olikin tarkoituksenmukaista löytää vain sellainen lapa, jolla suoritettavissa kokeissa sekoitusolosuhteet ovat rinnakkaisissa kokeissa samat, eivätkä vaikuta puhdistustulokseen.

Laskeutettuun veteen asetettiin veden pinnan alapuolelle hiekkasuodattimeen pumppaavan pumpun imuletku. Pumppaus käynnistettiin hiekkasuodattimen poistoventtiilin ollessa suljettu. Veden annettiin täyttää hiekkasuodatin ennalta määrättyyn suodatinhiekkapatjan reilusti ylittävään korkeuteen asti, ennen poistoventtiilin avaamista. Ensimmäiset 10 litraa, noin 1,5 kertaa hiekkasuodattimen huokostilavuus, suodatettua vettä laskettiin viemäriin huuhteluvesijäämien poistamiseksi suodattimesta. Tämän jälkeen suodatettu vesi laskettiin puhdasvesisaaviin MFI:n ja SDI:n määrittämistä varten. Sekoitussaavista pumpattiin vettä hiekkasuodattimeen, kunnes vedenpinta sekoitussaavissa oli laskenut 20 litran merkkiviivan kohdalle. Pumppauksen lopettamisen jälkeen vedenpinnan hiekkasuodattimessa annettiin vielä laskea hieman, ennalta määrättyyn tasoon asti, ennen kuin loppu hiekka-suodattimessa ollut vesi laskettiin viemäriin.

Pintakuorman pitämiseksi laitteiston tarkkuuden rajoissa kokeesta toiseen vakiona hiekkasuodattimeen pumppaavan pumpun tuotto oli säädetty imuletkun venttiilillä vakioiksi. Hiekkasuodattimen suodatetun veden poistoventtiili säädettiin joka kokeessa uudelleen siten, että vedenpinnankorkeus suodattimessa pysyi suodatuksen ajan vakiona, eli pumppu pumppasi yhtä paljon vettä suodattimeen kuin mitä sieltä laskettiin puhdasvesisaaviin.

Hiekkasuodattimen pintakuorma oli noin 1 m/s, eli huomattavan alhainen verrattuna normaaliin kemiallisen käsittelyn jälkeiseen pikasuodatukseen. RIL 116:n (1978, s. 81) mukaan yksi kerroksisen pikasuodattimen pintakuorman normaaliarvo on 5-6 m/s. Alhaisen pintakuorman vaikutuksesta puhdistustulokset saattavat olla normaalilla pintakuormalla saavutettavia tuloksia parempia. Toisaalta tulokset eivät muiltakaan osin ole suoraan verrattavissa normaali- tai pilotmittakaavan laitoksella saavutettaviin tuloksiin, joten tulosten keskinäinen verrattavuus on kokeiden onnistumisen tärkein kriteeri.

Puhdasvesisaaviin laskettavasta vedestä otettiin näytteet analyysijä varten kaikissa kokeissa samaan aikaan, heti kun vettä alettiin kerätä saaviin. Tällä menettelyllä varmistettiin, että

suodatuksen aikana mahdollisesti tapahtuvat muutokset suodattimen ominaisuuksissa ja sitä kautta suodattuvan veden laadussa, eivät vaikuta näytteiden laatuun. Näytteitä otettiin seuraavasti: sameusmäärittystä varten 50 ml:n dekantterilasiin, TOC- ja UV-absorbanssimäärittäystä varten 125 ml:n kirkkaaseen hioskorkilliseen lasipulloon sekä metallijäämien määrittystä varten 250 ml:n muovipulloon.

Hiekkasuodatinta huuhdeltiin 10 minuuttia kokeiden välissä vesijohtovedellä. Huuhtelun alussa vedenpaine oli niin korkea, että hiekkapatjan tilavuus kasvoi 1,5-kertaiseksi ja se sekoittui koko paksuudeltaan. Huuhtelu-veden pinnalle muodostunut vaahto, joka ei poistunut huuhteluveden mukana viemäriin kuorittiin pois.

### 3.3.3 Käytetyt kemikaalit

Astiakokeiden perusteella saavikokeisiin valittiin kaksi eri tyyppistä saostuskemikaalia: Kempac 20 ja Finnferri. Taulukossa 19 ja kuvassa 18 on esitetty astiakokeiden kunkin kemikaalin parhaalla annoksella optimi-pH:ssa saavutetut jäännöspitoisuudet. Tämän taulukon perusteella Kempac 20:llä päästään muiden parametrien paitsi jäännösalmiinin suhteen parempaan puhdistustulokseen kuin ALG:llä. Ei voida varmasti osoittaa kumpi, veden orgaaninen vai epäorgaaninen aines, vaikuttaa enemmän nanosuodatuskalvojen tukkeutumiseen, joten flokkulaattorissa suoritettujen astiakokeiden perusteella ei voitu asettaa alumiini-pohjaisia saostuskemikaaleja paremmuusjärjestykseen. Saavikokeisiin päätettiin ottaa mukaan Kempac 20, sillä se on Dämmanin vesilaitoksella tällä hetkellä käytössä oleva saostus-kemikaali. Rautasuoloista Finnferillä päästiin kaikkien määritettyjen veden laatukriteereiden suhteen selvästi parhaaseen puhdistustulokseen, joten sen valinta tutkimuksen jatkovaiheeseen oli selvää.

Tiedot käytetyistä saostuskemikaaleista on esitetty luvussa 3.2.3.

Saavikokeissa kemikaaliannos valittiin astiakokeissa löydetyn optimiannoksen perusteella. Tästä optimiannoksesta annoshaitaria laajennettiin 5 mg/l annosvälein kaksi askelta kumpaankin suuntaan. Saavikokeissa käytetyt kemikaaliannokset on esitetty taulukossa 7.

Taulukko 7 Saavikokeissa käytetyt kemikaaliannokset

Kemikaali	Kemikaali annokset				
	mg/l				
Kempac 20	86	93	99	105	111
Finnferri	69	76	84	91	

Lipeä, NaOH

Saavikokeissa pH:n säätökemikaalina käytettiin lipeää, jota käytetään vesilaitoksilla yleisesti pH:n säätöön. Lipeä on yhdenarvoinen, vahva emäs, mutta saavikokeiden raakavesiannokset olivat niin suuria, että pH:n säätö haluttuun arvoon onnistui lipeälläkin. Tutkimuksissa käytettiin lipeää 10 molaarisena liuoksena. Kalkkia, joka on toinen laitoksilla yleisesti käytettävä pH:n säätökemikaali, ei voida käyttää pH:n säätöön kalvokäsittelyn yhteydessä, sillä kalkkilisäys nostaa veden kovuutta. Kalvokäsittelyä voidaan käyttää kovuussuolojen poistoon, joten kalkin lisäys veteen kuormittaa kalvoja ja aiheuttaa niiden ennenaikaisen tukkeutumisen. (RIL 116 1978, s.52-53, Jacangelo et al. 1995)

### 3.3.4 Suoritetut analyysit

Saavikokeissa käsitellystä vedestä määritettiin astiakokeiden kohdalla luvussa 3.2.4 esiteltujen pH:n, TOC:n, UV-absorbanssin, sameuden, jäännösraudan ja -alumiinin lisäksi veden soveltuvuutta kalvokäsittelyyn arvioivat MFI- ja SDI-arvot. Saavikokeiden optimi-pH:n etsintä vaiheessa määritettiin käsitellyistä vesistä sekä rauta- että alumiinipitoisuudet saostuskemikaalista riippumatta.

### SDI

Standardin mukaan SDI-arvo kuvaa veden hiukkasaineksen määrää. Menetelmää ei siis ole kehitetty veden sopivuuden määrittämiseksi kalvoprosessiin, mutta sen on empiirisesti havaittu korreloivan kalvon tukkeutumisen kanssa. Menetelmä soveltuu suhteellisen alhaisen sameuden omaaville vesille. (ASTM D 4189-95. 1997)



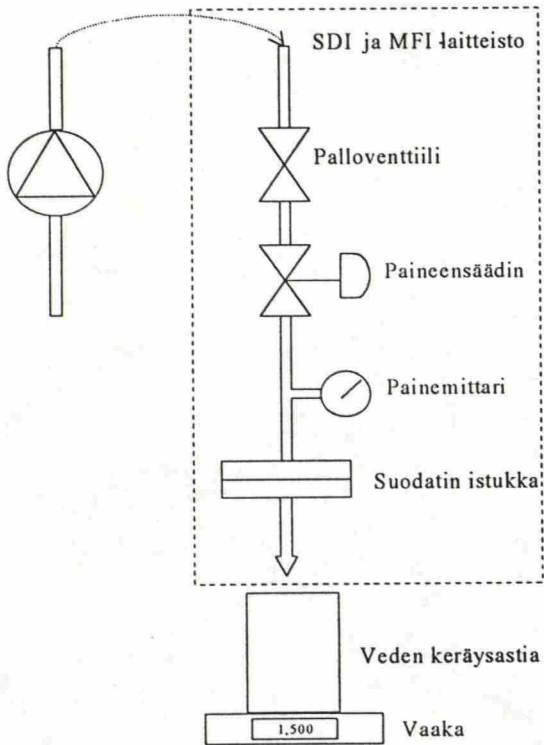
SDI:n standardin mukainen määrittäminen suoritetaan kuvassa 8 esitetyllä laitteistolla. Kuvassa on katkoviivoin erotettu standardin mukainen SDI-laitteisto, johon suoritetuissa kokeissa liitettiin pumppu ja vaaka. Laitteistoon liitettiin pumppu analysoitavien erillisten näytteiden saamiseksi määrittäminen vaatimaan paineeseen. Standardin mukaan laitteiston läpi suodattuneen veden määrä mitataan tilavuutena mittalasin avulla. (ASTM D 4189-95. 1997) Tässä kokeessa veden tilavuus määritettiin suodattuneen veden painon kautta punnitsemalla suodattunut vesimäärä ja kertomalla paino veden tiheydellä kyseisessä veden lämpötilassa. Käytetyllä menettelyllä vältettiin MFI:n määrittäminen vaatimasta kokeen aikaisesta mittastian tyhjentämisestä aiheutuvilta virheiltä. Jos määrittämisessä olisi käytetty tyhjentämisen välttämiseksi riittävän suurta mitta-astiaa, mitta-astian lukematarkkuus ei olisi ollut riittävä.

SDI-laitteiston kaikkien veden kanssa kosketuksissa olevien osien täytyy olla valmistettu korkealaatuisesta ruostumattomasta teräksestä tai muovista, jotta vesi ei kontaminoidu korroosiotuotteiden kanssa. (ASTM D 4189-95. 1997)

Määrittämisessä tutkittava vesi johdetaan tasaisella 207 kPa:n paineella 0,45 µm huokoskokoa ja halkaisijaltaan 47 mm olevan mikrosuodatuskalvon läpi ja kalvon tukkeutumista mitataan. SDI-arvo lasketaan kalvon tukkeutumisnopeudesta. Määrittäminen standardin mukainen yksityiskohtainen suorittaminen on seuraava (ASTM D 4189-95. 1997):

1. Laitteiston paineensäätöventtiili asetetaan haluttuun 207 kPa:n paineeseen.
2. Laitteisto huuhdellaan tutkittavalla vedellä ennen suodatinkalvon asettamista istukkaan.
3. Veden lämpötila mitataan.
4. Suodatinkalvo asetetaan istukkaan ruudutuspuoli ylöspäin. Suodatinkalvoa ei kosketella sormin, vaan sitä käsitellään pinseteillä.
5. O-renkaan kunto ja oikea asennus tarkistetaan ja istukka suljetaan löysästi .
6. Kalvon yläpuolinen osa laitteistoa ilmataan avaamalla palloventtiili. Kun laitteessa ollut ilma on poistunut venttiili suljetaan ja suodatinkalvoa kiristetään.
7. Palloventtiili avataan ja samanaikaisesti käynnistetään kello. Kalvon läpi suodatettava vesi johdetaan 500 ml:n mitta-astiaan. Palloventtiilin avaamisesta 100, 250 ja 500 ml:n näytteen suodattumiseen kuluva aika mitataan. Palloventtiili jätetään auki.

8. Näytemäärien suotautumiseen kuluva aika mitataan uudelleen 5, 10 ja 15 minuutin päästä kokeen aloittamisesta. Veden lämpötila mitataan ja paineen pysyminen vakiona tarkistetaan jokaisen 500 ml:n näytteen kohdalla.



Kuva 8 Tutkimuksessa SDI:n ja MFI:n määrittämisessä käytetty laitteisto

Jokaisella tutkittavalla vedellä suoritettiin vähintään kaksi rinnakkaista määrittystä.

Veden SDI arvo lasketaan mittauksen perusteella kaavan 5 mukaan. (ASTM D 4189-95. 1997)

$$\text{SDI} = \% P_{30} / T = [ 100 * (1 - t_i / t_f) ] / T \quad (5)$$

jossa,  $\% P_{30}$  = prosentuaalinen tukkeutuminen 207 kPa:n paineessa

$t_i$  = kokeen alussa 500 ml näytteen suotautumiseen kulunut aika, s

$t_f$  = koeajan jälkeen 500 ml näytteen suotautumiseen kulunut aika, s

$T$  = kokonaiskoeaika, min

SDI:n laskennassa käytettävä lopullinen suodatusajankohta määräytyy kalvon tukkeutumisen perusteella. Jos %  $P_{30}$  -arvo käytetyllä määritysajalla on suurempi kuin 75 % SDI-arvon laskennassa käytetään lyhyempää, joko 10 tai 5 minuutin määritysaikaa, siten että %  $P_{30}$  -arvo on alle 75 %. (ASTM D 4189-95. 1997) Tämän säännön mukaan suodatusajoilla 15, 10 ja 5 minuuttia lasketut SDI-arvon maksimit ovat vastaavasti 6,66, 10 ja 20.

Ensimmäisen 500 ml:n näytteen suotautumiseen kuluva aika ( $t_i$ ) täytyy olla 10 % toleranssin rajoissa sama kuin tutkimuslämpötilassa tukkeuttamattoman referenssiveden suotautumiseen kuluva aika. Tukkeuttamaton referenssivesi valmistetaan suodattamalla tislattua vettä 0,2 mm huokoskokoa olevan kalvon läpi. Tässä kokeessa käytetyllä tutkimuslaitteistolla tukkeuttamattoman referenssiveden  $t_i$  = 21 sekuntia 500 ml:n näytteelle, eli tutkittavan veden  $t_i$  = 19-23 sekuntia. Tutkittavan veden suotautumiseen kuluvan ajan ollessa vähemmän kuin 90 % referenssiveden suotautumiseen kuluvasta ajasta suodatin on todennäköisesti puhki ja se täytyy vaihtaa. Jos tutkittavan veden suotautumiseen kuluva aika on puolestaan enemmän kuin 110 % referenssiveden suotautumiseen kuluvasta ajasta tutkimuksessa täytyy käyttää pienempää, joko 250 ml:n tai 100 ml:n näytekokoa. (ASTM D 4189-95. 1997)

Tässä tutkimuksessa monen näytteen SDI-arvo olisi pitänyt standardin mukaan suoritettuna mitata 250 ml:n tai 100 ml:n näytteestä. Koska määrittäminen suoritettiin samanaikaisesti MFI:n määrittämyksen kanssa, niin vaa'an ja suodatusajan lukeminen määrittämyksen alussa heti 100 ml:n kohdalla oli lähes mahdotonta ja 250 ml:n näytteen suotautumiseen kuluvan ajan kohdalla-kaan aika ei aina riittänyt. Käytännön hankaluuksien ja tulosten verrattavuuden vuoksi SDI-arvo on määritetty kaikissa kokeissa 500 ml:n näytteen suotautumiseen kuluvan ajan perusteella.

Kalvoa edeltävä vedenpaine säädetään kalvon asettamisen, istukan kiristämisen ja palloventtiilin avaamisen jälkeen oikeaan arvoonsa. Ihanteellista olisi jos paine olisi jo valmiiksi määrittämyksen vaatimassa arvossa. Jos painetta joudutaan säätämään säädön täytyttyä tapahtua mahdollisimman nopeasti ja tiedon keruu määrittäystä varten aloitetaan vasta säädön jälkeen. Säätämiseen ei saa kulua aikaa kauemmin kuin 5 sekuntia. (Van Der Vaart ja Stahel 1988, Schippers 1980)



Veden SDI-arvo saattaa muuttua lämpötilan muuttuessa, joten eri lämpötiloissa suoritettut määritykset eivät välttämättä ole verrattavissa toisiinsa. Kokeen aikana lämpötilan pitäisi pysyä yhden asteen tarkkuudella vakiona. (ASTM D 4189-95 1997) Tutkimuksessa kemiallisesti käsitelty ja hiekkasuodatettu vesi siirrettiin ilmastoidusta huoneesta huoneenlämpöön SDI:n määrittystä varten. Analysoitava vesi lämpeni huomattavasti, vähintään yhden asteen, enimmillään jopa seitsemän astetta analyysin aikana SDI-laitteiston vaatiman veden pumppauksen seurauksena.

Kalvo, jonka läpi vesi suodatetaan vaikuttaa myös tulokseen, joten toisiinsa verrattavissa kokeissa pitäisi käyttää samoja suodatinkalvoja ja käytetty kalvotyyppi ja sen valmistaja on mainittava tulosten esittämisen yhteydessä. (ASTM D 4189-95 1997) Tässä tutkimuksessa suodatuksessa käytettiin Milliporen 0,45  $\mu\text{m}$ :n selluloosa kalvoja.

Määritettäessä erillisen näytteen SDI:tä tulee näytteen laskeutumisen estämiseksi huolehtia sen sekoituksesta määrittelyn aikana. (Van Der Vaart ja Stahel 1988) Tässä tutkimuksessa näytettä sekoitettiin ennen jokaisen kokeen aloittamista.

## MFI

MFI-määrittäminen suoritetaan samalla laitteella ja noudattaen samoja periaatteita kuin SDI-määrittäminen. Ero määrittämenetelmien välillä tulee siitä, että MFI-määrittämisessä suodatuneen vesimäärän kokonaistilavuus mitataan 30 sekunnin välein enintään 20 minuutin ajan. (Schippers 1980) Tässä tutkimuksessa SDI:n ja MFI:n määrittäykset suoritettiin rinnakkain, keräten sekä SDI- että MFI-arvojen määrittämiseen tarvittavat tiedot saman kokeen aikana. Edellisessä luvussa esitetyt huomiot kokeen suorituksesta pätevät siten myös tähän määrittämiseen.

MFI määrittäksen tulokset esitetään graafisesti  $t/V$  ( $t$  = suodatusaika [s] ja  $V$  = suodatunut vesimäärä, [l])  $V$ :n funktiona. Muodostuvan käyrän suoran osan kulmakerroin on MFI -arvo. Jos koetta ei suoriteta standardi olosuhteissa (paine 201 kPa ja lämpötila 20°C) MFI-arvo täytyy korjata paineen ja lämpötilan suhteen kaavan 6 mukaan. Kuvassa 4 on esitetty tyypillinen MFI määrittäksen tuloksista piirretty käyrä. Suoran osan kulmakerroin on veden MFI-arvo. (Schippers 1980)

$$\text{MFI} = \eta_{20}/\eta * \Delta P/207 * \tan\alpha \quad (6)$$

jossa,  $\eta_{20}$  = veden viskositeetti 20°C lämpötilassa

$\eta$  = veden viskositeetti tutkimuslämpötilassa

$\Delta P$  = käytetty paine, kPa

$\tan\alpha$  = suoran kulmakerroin

Liitteessä 1 on esitetty kaksi MFI:n ja SDI:n määrittämissä käytettyä taulukkoa. Tuloksista on ensin piirretty kuvaaja virtaaman käänteisluku suodattuneen vesimäärän funktiona. Kuvaajan suoran osan havaintopisteistä piirrettiin uusi kuvaaja, jonka kulmakerroin määritettiin. Tästä kulmakertoimesta puolestaan laskettiin MFI-arvo kaavan 6 mukaan. Jokaisesta vesinäytteestä suoritettiin ainakin kaksi rinnakkaista MFI- ja SDI-määrittystä.

Jos kakku- tai geelikerroksen tiivistyminen alkaa tapahtua pian kokeen aloittamisen jälkeen käyrän suora osuus jää liian lyhyeksi kulmakertoimen määrittämistä varten. Tällöin määrittämissä käytettävä paine lasketaan 50 kPa:iin. (Schippers 1980) Toinen vaihtoehto kulmakertoimen määrittämiseksi nopean tasaisen suodattumisen tilanteessa on mitata suotautunut vesimäärä useammin kuin 30 sekunnin välein kokeen alussa. Kokeen suorittajien kyky havainnoida ja kirjata ylös tuloksia niin pienin väliajoin saattaa tuottaa ongelmia. (Reiss ja Taylor 1995) Jos MFI-arvo puolestaan on pienempi kuin 1 kannattaa koe suorittaa tarkkuuden varmistamiseksi uudelleen 400 kPa:n paineella. (Schippers 1980)

### 3.4 Tulosten tarkastelussa käytetyt tilastolliset menetelmät

#### MFI- ja SDI-arvon riippuvuus veden laadusta.

Veden soveltuvuus kalvokäsittelyyn on luonnollisesti riippuvainen vedessä olevasta aineksesta. Sitä miten veden TOC-pitoisuus, UV-absorbanssi, sameus sekä alumiini- ja rautapitoisuus vaikuttavat MFI- ja SDI-arvoihin arvioitiin tilastollisten menetelmien avulla. Tilastolliseen tarkasteluun otettiin kaikki muut MFI- ja SDI-havainnot, paitsi ne jotka tehtiin uudella lavalla sekoitetusta vedestä. Uudella lavalla sekoitetun veden koostumus poikkesi

mitä ilmeisimmin sekoitustavan vuoksi muista tutkituista vesistä, eivätkä sen tulokset ole verrannollisia muiden tulosten kanssa. Tilastollisessa tarkastelussa MFI- ja SDI-arvoja käsiteltiin kahtena eri havaintojoukkona: kummallakin saostuskemikaalilla käsiteltyjä vesiä omina havainto-joukkoinaan.

Eri kemikaaliannoksilla ja eri saostus-pH:ssa käsiteltyjen vesien ominaisuudet vaihtelevat, vaikka saostuskemikaali olisikin sama, joten tietyllä kemikaalilla saostetun veden havainto-joukkojen pitäminen vesispesifisinä ei ole täysin oikeutettu olettaus. Raakavesi on kuitenkin kaikissa kokeissa sama ja kemikaaliannoksen tai saostus-pH:n pienten muutosten vaikutuksien käsiteltyyn veteen voidaan olettaa olevan vähäisiä verrattuna eri tyyppisten kemikaalien vaikutuksiin veden laatuun.

#### Regressioyhtälö

Kahden parametrin välistä yhteyttä voidaan mallintaa regressioyhtälön avulla. Lineaarinen regressioyhtälö on muotoa

$$y = mx + b \quad (7)$$

jonka kulmakerroin  $m$  ja vakio  $b$  määritetään pienimmän neliösumman menetelmällä sovittamalla havaintojoukon arvoihin suora. Havaintopisteisiin sovitetun regressiosuoran yhtälön pätevyys parametrien välisen riippuvuuden kuvaajana täytyy arvioida ennen kuin sitä voidaan käyttää mallintamaan yhteyttä. (Montgomery 1991, s. 479-483)

#### F - testi

F-testillä voidaan selvittää selitettävän muuttujan ja selittäjän välisen regressioyhtälön voimakkuus mallintaa niiden välinen riippuvuus. F-testin arvo lasketaan tekijän ja virheen keskineliöiden erotuksena. F-testin arvoille löytyy tilastollisissa lähteissä raja-arvotaulukoita, joiden ylittyessä regressioyhtälön kuvaamaa yhteyttä voidaan pitää merkittävänä. Raja-arvotaulukot on laadittu eri todennäköisyyksille, joilla raja-arvon suuruisella F-testin arvolla oletetaan virheellisesti korrelaatio. (Montgomery 1984, s. 486-489) Tulosten tarkastelussa



korrelaation pätevyys arvioitiin raja-arvolla, joka johtaa 95 %:n todennäköisyydellä oikeaan johtopäätökseen.

## T – testi

T-testillä arvioidaan selvittävään vaikuttavan muuttujan osuus selvittäjänä, eli tässä tapauksessa regressioyhtälön kulmakertoimen kykyä kuvata todellisen havaintojoukon käyttäytymistä. T-testin arvo lasketaan jakamalla havaintojoukkoon sovitetun regressioyhtälön kulmakerroin havaintojoukon keskivirheellä regressioyhtälön arvoihin verrattuna. Jos T-testin arvo on suurempi kuin tilastollisissa lähteissä vastaavalle vapausasteelle taulukoitu T-testin raja-arvo regressioyhtälön kulmakertoimen voidaan olettaa olevan hyvä estimaatti havaintojoukon käyttäytymiselle. (Milton, Arnold 1995, s. 399-402, Montgomery 1984, s. 488) Tulosten tarkastelussa korrelaation pätevyys arvioitiin 95 % todennäköisyyttä kuvaavalla raja-arvolla.

## 4. TULOKSET

### 4.1 Flokkulaattorilla suoritettujen astiakokeiden tulokset

#### 4.1.1 Yleistä

Flokkulaattorilla suoritettujen pienten astiakokeiden tuloksena on annettu optimaalinen saostuskemikaaliannos ja kullekin kemikaalille ihanteellinen saostus-pH. Optimi-kemikaaliannos on kemikaaliannos, jonka jälkeen orgaanisen aineksen reduktio ei enää huomattavasti parane ja jolla toisaalta päästään metallisuolan jäännöksen suhteen minimaaliseen tulokseen. Optimaalinen saostus-pH on se, jossa kaikkien tutkittujen vedenlaatuparametrien suhteen päästään mahdollisimman hyvään reduktioon.

Raakaveden laatu vaikuttaa oleellisesti käsitellyn veden laatuun, joten saostuskokeiden suorituspäivät on merkitty tuloksien yhteyteen. Eri päivien puhdistustuloksia verrattaessa täytyy siis huomioida raakaveden laadun vaihtelut. Tutkimuksessa käytettyjen raakavesiotosten laatuarvot on esitetty taulukossa 2.

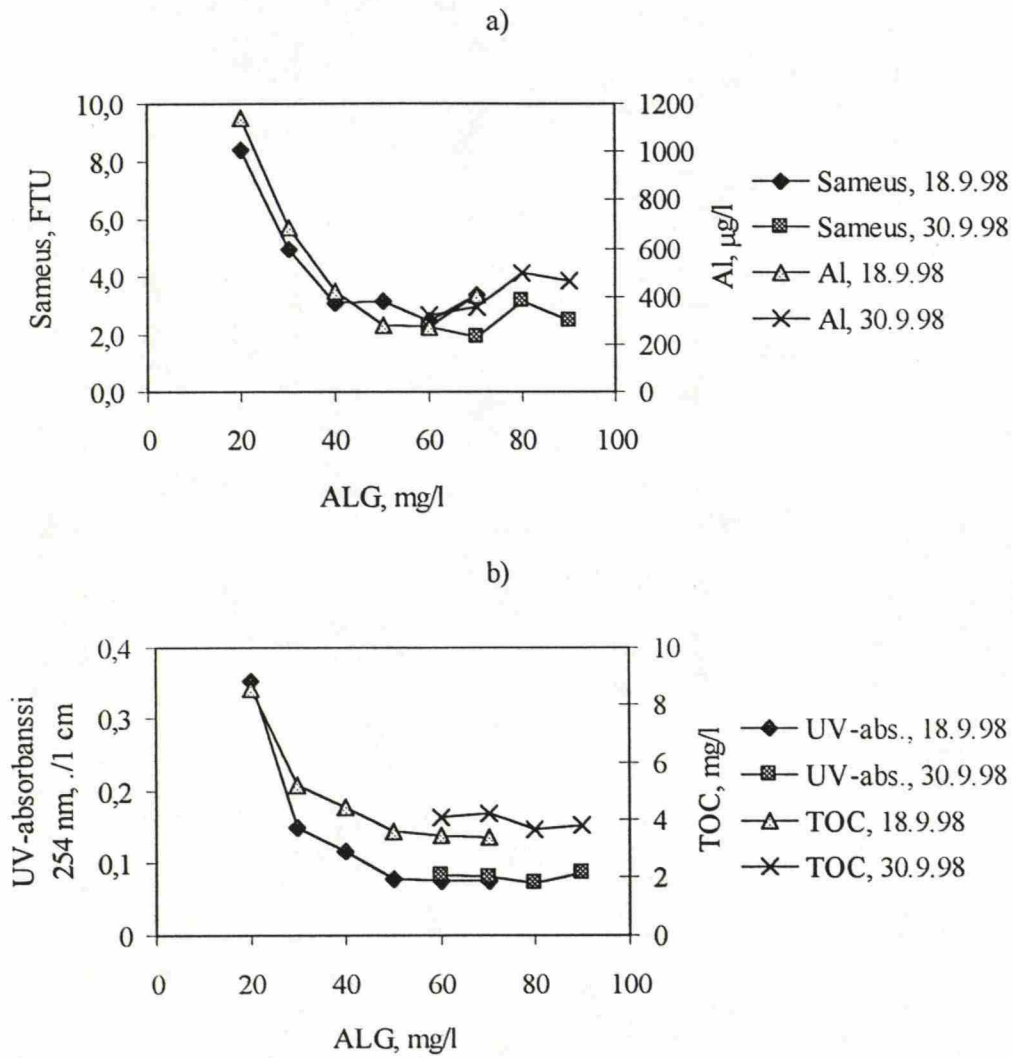
## 4.1.2 ALG

Astiakokeet ALG:llä suoritettiin kolmena eri päivänä, 18.9., 30.9. ja 8.10.1998. Kahtena ensimmäisenä päivänä suoritettiin kemikaaliannoksen optimointikoesarjat ja viimeisenä päivänä pH:n säädön optimointi. Kemikaaliannoksen optimointikokeiden tulokset on esitetty taulukossa 8 sekä käyrinä kuvassa 9. Kuvaa 9 tarkastelemalla havaitaan selvästi, että ALG:n optimiannos on sameuden ja jäännösalmiiniipitoisuuden suhteen 50-70 mg/l ja orgaanisen aineksen poiston suhteen suurempi kuin 50 mg/l. ALG:n pH:n säädön optimointikokeissa käytettiin ALG annosta 60 mg/l.

pH:n säädön optimointikoesarjan tulokset on esitetty taulukossa 9 ja kuvassa 10. Saostus pH:n optimiarvo on 5,9-6,2 jäännösalmiinin suhteen ja alle 6,0 orgaanisen aineksen poiston suhteen. Perinteisten veden laatukriteereiden perusteella Dämmanin raakavedelle saadaan paras puhdistustulos ALG:n annoksella 50 mg/l saostus pH:n ollessa noin 6,0.

Taulukko 8 Astiakokeissa eri ALG-annoksilla saavutetut jäännöspitoisuudet käsitellyssä vedessä

ALG annos mg/l	Koepäivä	pH hämm. alusssa	Sameus FTU	UV-abs 254 nm /l cm	TOC Mg/l	Al µg/l
20	18.9.1998	5,7	8,4	0,352	8,53	110
30	18.9.1998	5,7	5,0	0,151	5,24	680
40	18.9.1998	5,7	3,1	0,117	4,46	430
50	18.9.1998	5,6	3,2	0,079	3,61	280
60	18.9.1998	5,6	2,5	0,075	3,50	270
60	30.9.1998	6,0	2,3	0,084	4,09	320
70	18.9.1998	5,5	3,4	0,076	3,43	400
70	30.9.1998	6,0	1,9	0,081	4,27	350
80	30.9.1998	5,7	3,2	0,073	3,66	500
90	30.9.1998	5,7	2,5	0,086	3,81	460

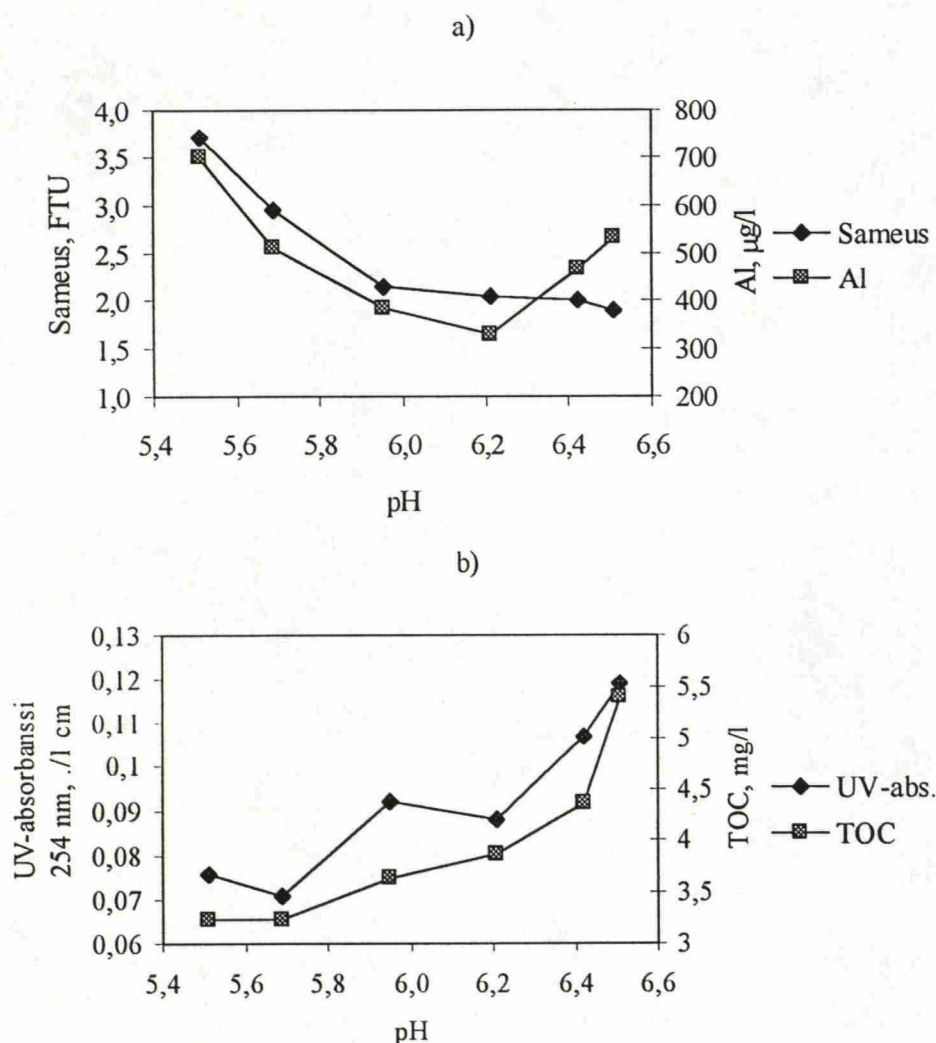


Kuva 9 ALG-annoksen vaikutus a) jäännössameuteen ja -alumiinipitoisuuteen sekä b) jäännös-UV-absorbanssiin ja -TOC:iin.

Taulukko 9 Astiakokeissa ALG:n eri saostus-pH:issa saavutetut jäännöspitoisuudet käsitellyssä vedessä

ALG annos mg/l	Koepäivä	pH hämm. alussa	pH lask. jälkeen	Sameus FTU	UV-abs 254 nm ./l cm	TOC mg/l	Al µg/l
60	8.10.1998	5,5	5,6	3,7	0,076	3,24	700
60	8.10.1998	5,7	5,7	3,0	0,071	3,24	510
60	8.10.1998	6,0	6,0	2,2	0,092	3,64	390
60	8.10.1998	6,2	6,2	2,1	0,088	3,87	330
60	8.10.1998	6,4	6,5	2,0	0,107	4,36	470
60	8.10.1998	6,5	6,5	1,9	0,119	5,40	530





Kuva 10 ALG:n saostus-pH:n vaikutus a) jäännössameuteen ja -alumiinipitoisuuteen sekä b) jäännös-UV-absorbanssiin ja -TOC:iin.

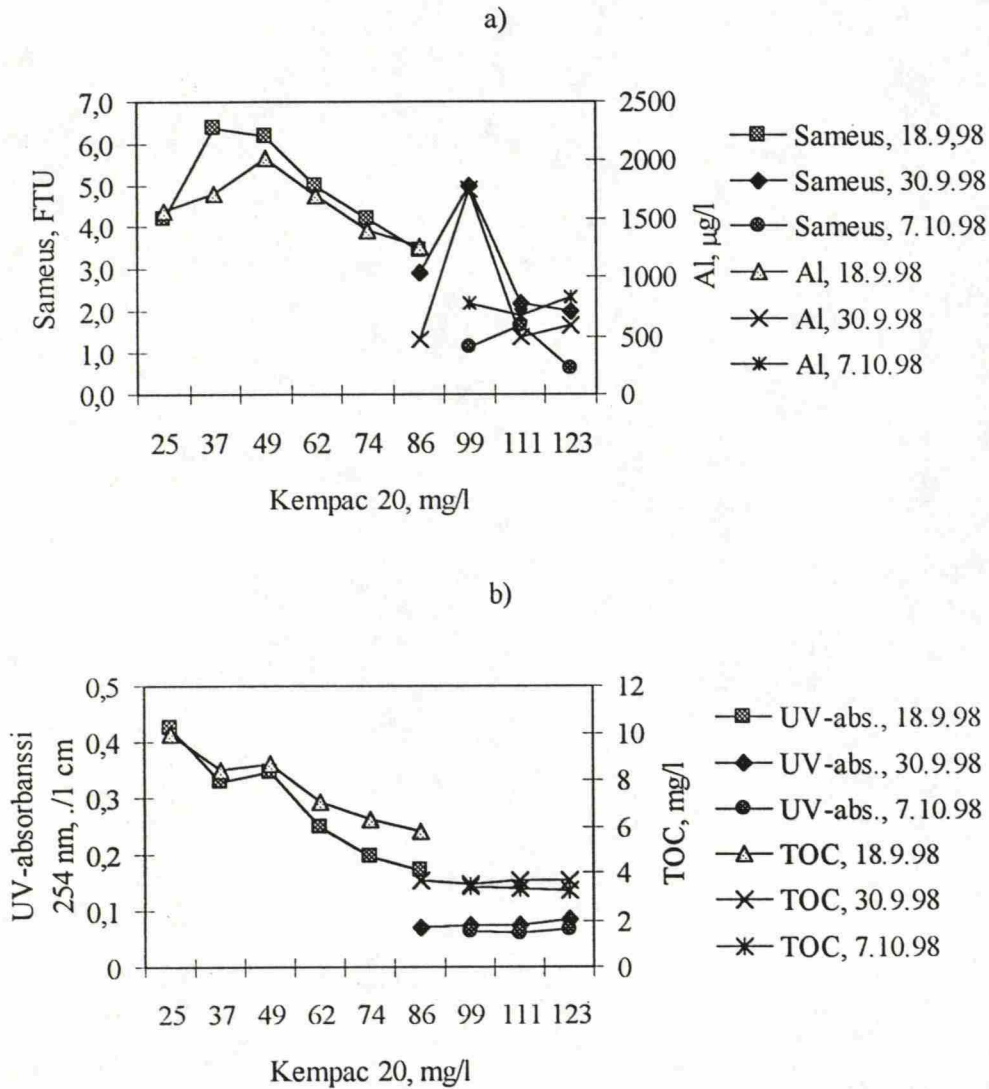
#### 4.1.3 Kempac 20

Astiakokeet Kempac 20:llä suoritettiin kolmena päivänä, 18.9., 30.9. ja 7.10.1998. Kaikkina koepäivinä suoritettiin kemikaaliannoksen optimointikoesarjoja ja 7.10.1998 lisäksi pH:n säädön optimointikoesarja. Kemikaaliannoksen optimointikokeiden tulokset on esitetty taulukossa 10 sekä käyrinä kuvassa 11. Kuvaa 11 tarkastelemalla havaitaan, että Kempac 20:n optimiannos on sekä sameuden ja jäännösalumiinipitoisuuden, että orgaanisen aineksen poiston suhteen suurempi kuin 86 mg/l. Kempac 20:n pH:n säädön optimointikokeissa käytettiin ALG annosta 86 mg/l.

pH:n säädön optimointikoesarjan tulokset on esitetty taulukossa 11 ja kuvassa 12. Saostus pH:n optimiarvo on yli 6,1 jäännösalmiinin suhteen ja 5,8-6,1 orgaanisen aineksen poiston suhteen, kuten kuvasta 12 havaitaan. Tutkittu pH-alue oli niin suppea, että jäännösalmiinin suhteen ei löydetty optimialueen ylärajaa. Perinteisten saostuksen puhdistustehokkuuden kriteereiden perusteella Dämmanin raakavedelle saadaan paras puhdistustulos Kempac 20:n annoksella 86 mg/l saostus pH:n ollessa noin 6,1.

Taulukko 10 Astiakokeissa eri Kempac 20-annoksilla saavutetut jäännöspitoisuudet käsitellyssä vedessä

Kempac 20 annos mg/l	Koe päivä	pH hämm. alussa	Sameus FTU	UV-abs 254 nm /lcm	TOC Mg/l	Al µg/l
25	18.9.1998	6,0	4,2	0,425	9,96	1600
37	18.9.1998	6,0	6,4	0,329	8,43	1700
49	18.9.1998	6,1	6,2	0,349	8,66	2000
62	18.9.1998	6,2	5,0	0,249	7,10	1700
74	18.9.1998	6,2	4,2	0,195	6,33	1400
86	18.9.1998	6,2	3,5	0,171	5,76	1300
86	30.9.1998	6,0	2,9	0,072	3,63	480
99	30.9.1998	5,8	5,0	0,073	3,49	1800
99	7.10.1998	6,2	1,2	0,063	3,37	790
111	7.10.1998	6,3	2,2	0,073	3,65	490
111	30.9.1998	6,2	1,7	0,062	3,33	680
123	30.9.1998	6,2	2,0	0,084	3,64	590
123	7.10.1998	6,2	0,6	0,067	3,27	840

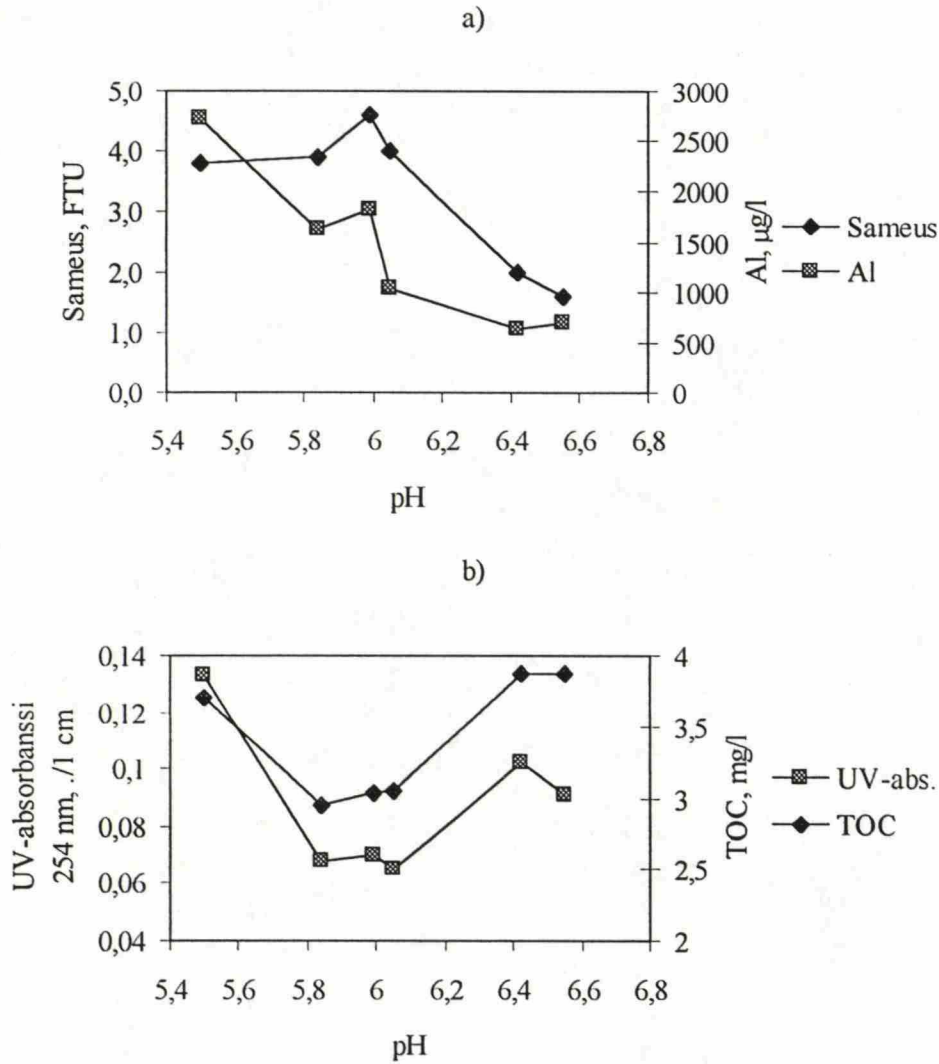


Kuva 11 Kempac 20-annoksen vaikutus a) jäännössameuteen ja -alumiinipitoisuuteen sekä b) jäännös-UV-absorbanssiin ja -TOC:iin

Taulukko 11 Astiakokeissa Kempac 20:n eri saostus-pH:issa saavutetut jäännöspitoisuudet käsitellyssä vedessä

Kempac 20 annos mg/l	Koepäivä	pH hämm. alussa	pH lask. jälkeen	Sameus FTU	UV-abs 254 nm /l cm	TOC mg/l	Al µg/l
86	7.10.1998	5,5	5,8	3,8	0,133	3,71	2700
86	7.10.1998	5,8	6,0	3,9	0,068	2,95	1600
86	7.10.1998	6,1	6,2	4,0	0,065	3,05	1000
86	7.10.1998	6,0	6,2	4,6	0,070	3,04	1800
86	7.10.1998	6,4	6,5	2,0	0,102	3,87	640
86	7.10.1998	6,6	6,6	1,6	0,091	3,87	690





Kuva 12 Kempac 20:n saostus-pH:n vaikutus a) jäännössameuteen ja -alumiinipitoisuuteen sekä b) jäännös-UV-absorbanssiin ja -TOC:iin.

#### 4.1.4 Finnferri

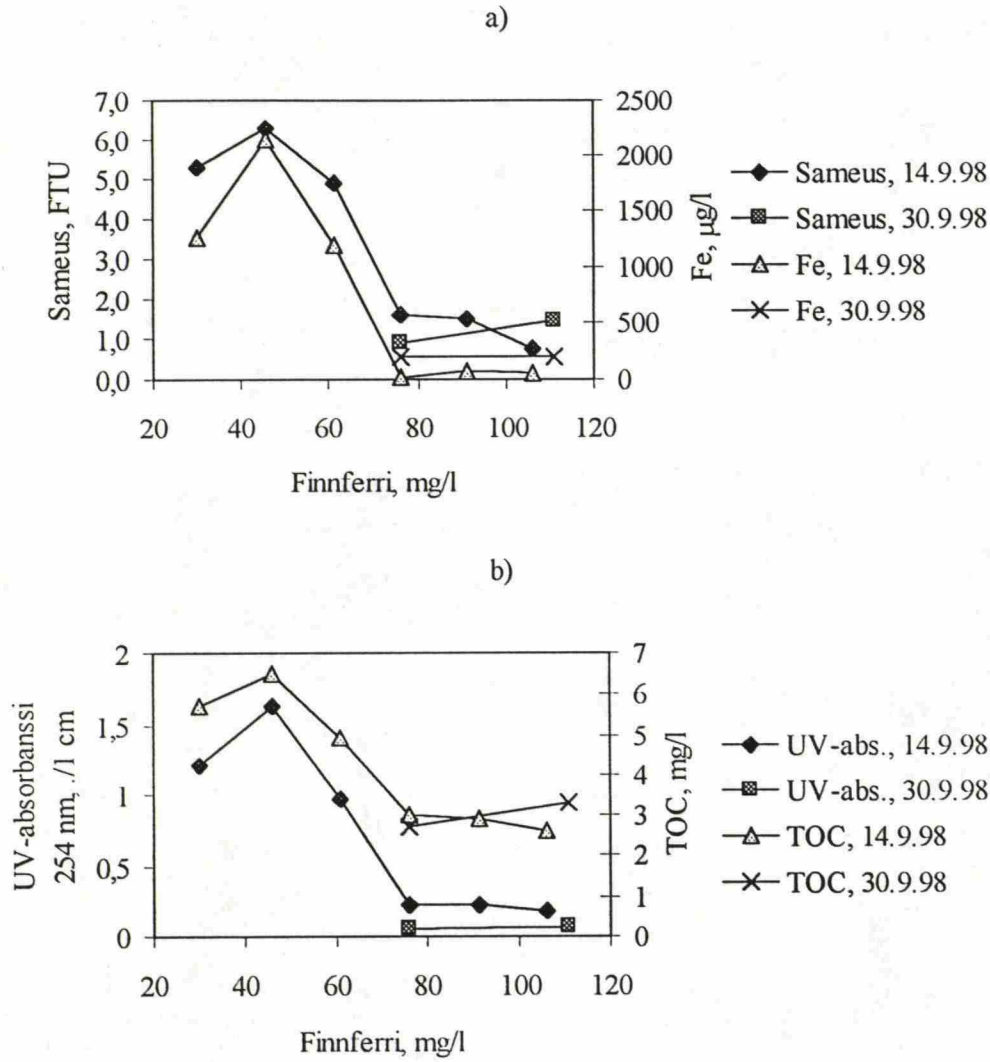
Astiakokeet Finnferriä suoritettiin neljänä eri päivänä, 14.9., 30.9., 8.10. ja 16.10.1998. Kemikaaliannoksen optimointikoesarjoja suoritettiin kahtena ensimmäisenä koepäivänä ja pH:n säädön optimointikoesarjoja kahtena viimeisenä koepäivänä. Kemikaaliannoksen optimointikokeiden tulokset on esitetty taulukossa 12 sekä käyrinä kuvassa 13. Kuvaa 13 tarkastelemalla havaitaan selvästi, että Finnferriin optimiannos on sekä sameuden ja jäännös-alumiinipitoisuuden että orgaanisen aineksen poiston suhteen suurempi kuin 76 mg/l.

Finnferrin pH:n säädön optimointikokeissa käytettiin kemikaaliannosta 76 mg/l. Finnferrin kohdalla kemikaaliannoskokeiden pH mitattiin vasta laskeutuksen jälkeen, joten se ei kuvaa koagulaation aikaista tilannetta. pH:n muutos pikasekoituksen loppumisen jälkeisestä hetkestä laskeutuksen jälkeiseen hetkeen on samaa luokkaa eri kemikaaliannoksilla, joten laskeutuksen jälkeenkin mitattu pH-arvo on luotettava kokeiden vakio pH:n tarkkailussa.

pH:n säädön optimointikoesarjan tulokset on esitetty taulukossa 13 ja kuvassa 14. Kuvasta 14 havaitaan, että saostus pH:n optimiarvo on noin 4,3-5,0 jäännösraudan suhteen ja 5,0-5,5 orgaanisen aineksen poiston suhteen. Perinteisten puhdistustehokkuuden kriteereiden perusteella Finnferrin optimiannos on 76 mg/l ja optimisaostus-pH on noin 5,0.

Taulukko 12 Astiakokeissa eri Finnferri-annoksilla saavutetut jäännöspitoisuudet käsitellyssä vedessä

Finnferri annos mg/l	Koepäivä	pH lask. jälkeen	Sameus FTU	UV-abs 254 nm ./l cm	TOC mg/l	Fe µg/l
30	14.9.1998	5,9	5,3	1,209	5,74	1300
46	14.9.1998	6,1	6,3	1,633	6,50	2200
61	14.9.1998	6,0	4,9	0,969	4,93	1200
76	14.9.1998	5,9	1,6	0,227	3,00	25
76	30.9.1998	5,4	0,9	0,053	2,69	190
91	14.9.1998	6,0	1,5	0,220	2,93	69
106	14.9.1998	6,0	0,8	0,189	2,63	62
111	30.9.1998	6,1	1,5	0,068	3,32	200

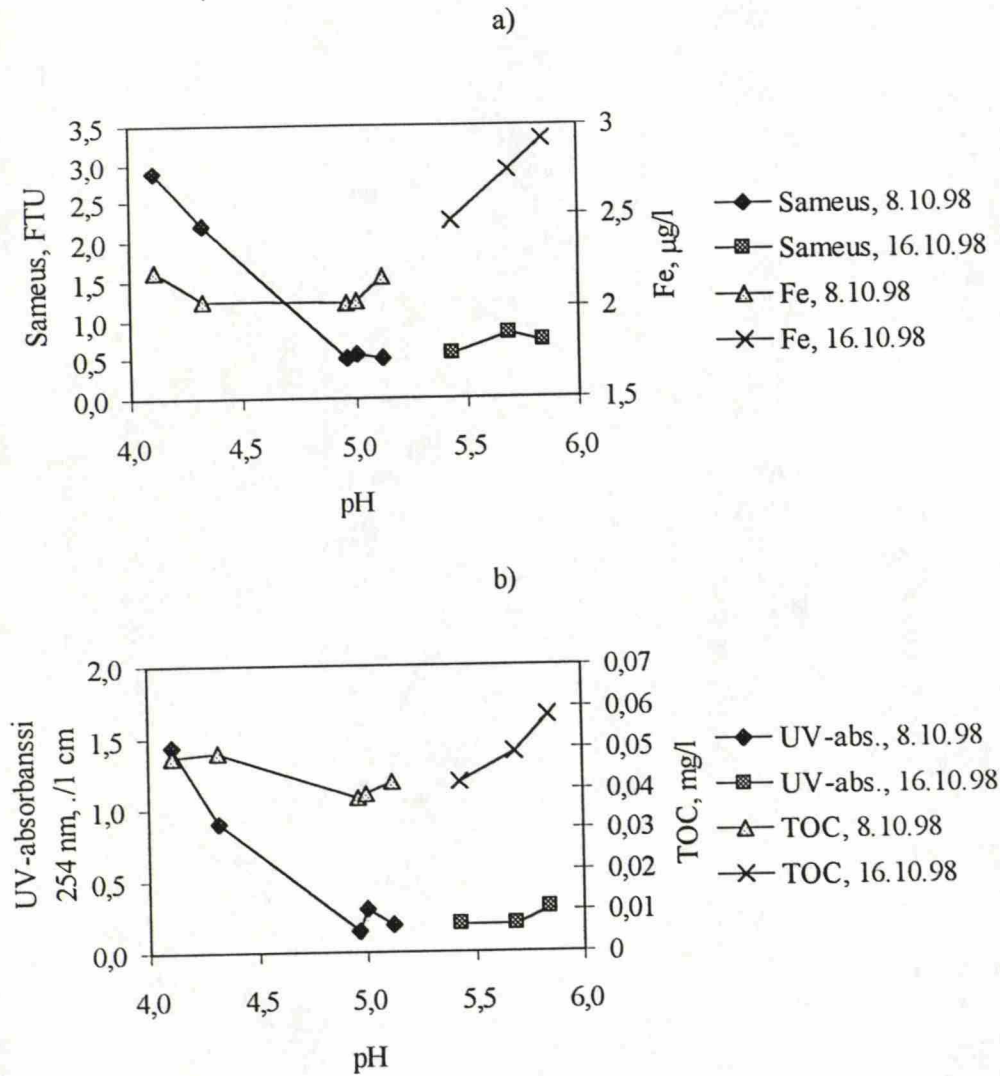


Kuva 13 Finnferri annoksen vaikutus a) jäännössameuteen ja -rautapitoisuuteen sekä b) jäännös-UV-absorbanssiin ja -TOC:iin

Taulukko 13 Astiakokeissa Finnferrin eri saostus-pH:issa saavutetut jäännöspitoisuudet käsitellyssä vedessä

Finnferri annos mg/l	Koepäivä	pH hämm. alussa	pH lask. jälkeen	Sameus FTU	UV-abs 254 nm ./l cm	TOC mg/l	Fe µg/l
76	8.10.1998	4,1	4,0	2,9	0,048	2,20	2100
76	8.10.1998	4,3	4,3	2,2	0,049	2,03	1300
76	8.10.1998	5,0	5,1	0,5	0,038	2,02	170
76	8.10.1998	5,0	5,0	0,6	0,039	2,03	240
76	8.10.1998	5,1	5,3	0,5	0,042	2,16	230
76	16.10.1998	5,4	5,6	0,6	0,042	2,47	180
76	16.10.1998	5,7	6,0	0,8	0,049	2,75	180
76	16.10.1998	5,8	6,0	0,7	0,058	2,92	240





Kuva 14 Finnferrin saostus-pH:n vaikutus a) jäännössameuteen ja -rautapitoisuuteen sekä b) jäännös-UV-absorbanssiin ja -TOC:iin

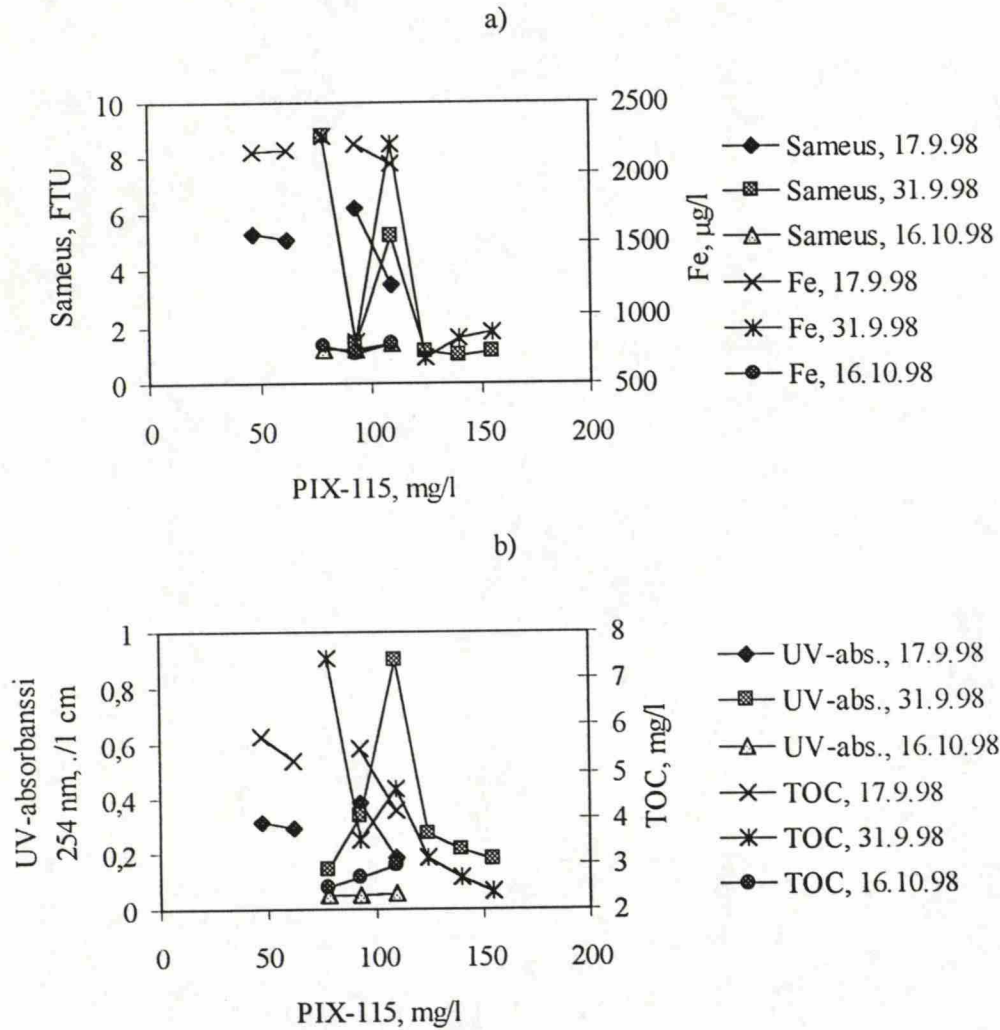
#### 4.1.5 PIX-115

Astiakokeet PIX-115:llä suoritettiin neljänä päivänä, 17.9., 31.9., 8.10. ja 16.10.1998. Kemikaaliannoksen optimointikoesarjoja suoritettiin 17.9., 31.9. ja 16.10.1998 ja pH:n säädön optimointikoesarja 8.10.1998. Kemikaaliannoksen optimointikokeiden tulokset on esitetty taulukossa 14 sekä käyrinä kuvassa 15. Kuvasta 15 havaitaan, että PIX-115:n optimiannos on sameuden ja jäännössalumiinipitoisuuden suhteen 78-124 mg/l ja orgaanisen aineksen poiston suhteen suurempi kuin 78 mg/l. PIX-115:n pH:n säädön optimointikokeissa käytettiin kemikaaliannosta 124 mg/l.

pH:n säädön optimointikoesarjan tulokset on esitetty taulukossa 15 ja kuvassa 16. Kuvasta 16 havaitaan, että saostus pH:n optimiarvo on suurempi kuin 4,5 jäännösraudan ja sameuden suhteen ja 4,3-5,5 orgaanisen aineksen poiston suhteen. Perinteisten vedenlaatukriteereiden perusteella Dämmanin raakavedelle saadaan paras puhdistustulos PIX-115:n annoksella 78 mg/l saostus pH:n ollessa välillä 4,5-5,5.

Taulukko 14 Astiakokeissa eri PIX-115-annoksilla saavutetut jäännöspitoisuudet käsitellyssä vedessä

PIX-115 annos mg/l	Koepäivä	PH hämm. alussa	Sameus FTU	UV-abs 254 nm ./l cm	TOC mg/l	Fe µg/l
31	17.9.1998	6,3		ei flokkaantunut ollenkaan		
47	17.9.1998	5,8	5,3	0,316	5,76	2100
62	17.9.1998	5,9	5,1	0,298	5,25	2200
78	31.9.1998	6,4	8,8	0,145	7,43	2300
78	16.10.1998	5,8	1,2	0,051	2,49	770
93	17.9.1998	6,0	6,2	0,391	5,48	2200
93	31.9.1998	5,9	1,4	0,336	3,51	800
93	16.10.1998	5,8	1,2	0,051	2,68	710
109	17.9.1998	6,0	3,5	0,186	4,17	2100
109	31.9.1998	6,2	5,2	0,901	4,62	2200
109	16.10.1998	5,9	1,4	0,059	2,95	780
124	31.9.1998	5,9	1,1	0,273	3,12	690
140	31.9.1998	5,6	1,0	0,217	2,67	830
155	31.9.1998	5,5	1,1	0,178	2,41	860

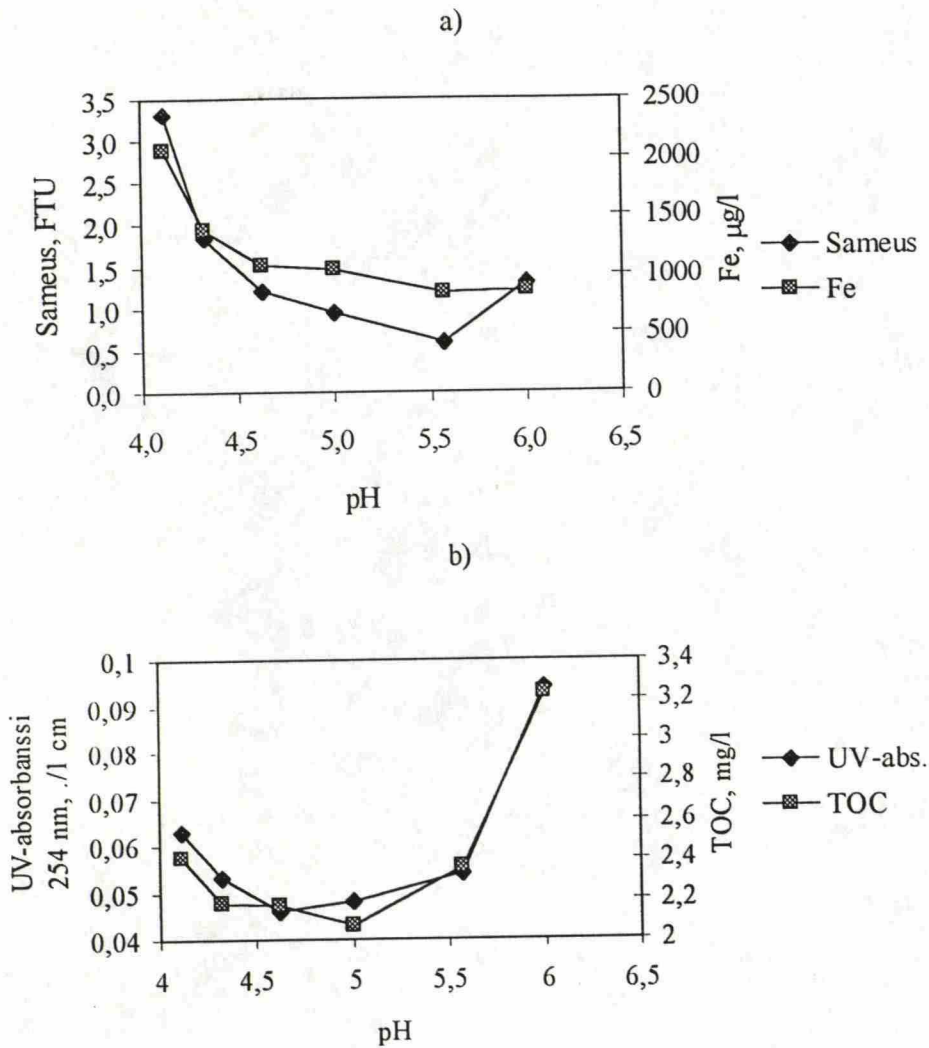


Kuva 15 PIX-115-annoksen vaikutus a) jäännössameuteen ja -rautapitoisuuteen sekä b) jäännös-UV-absorbanssiin ja -TOC:iin

Taulukko 15 Astiakokeissa PIX-115:n eri saostus-pH:issa saavutetut jäännöspitoisuudet käsitellyssä vedessä

PIX-115 annos mg/l	Koepäivä	pH hämm. alussa	pH lask. jälkeen	Sameus FTU	UV-abs 254 nm /l cm	TOC mg/l	Fe µg/l
124	8.10.1998	4,1	4,1	3,3	0,063	2,41	2100
124	8.10.1998	4,3	4,5	1,9	0,053	2,18	1400
124	8.10.1998	4,6	4,7	1,2	0,046	2,17	1100
124	8.10.1998	5,0	5,0	1,0	0,048	2,07	1000
124	8.10.1998	5,6	5,6	0,6	0,054	2,36	850
124	8.10.1998	6,0	6,3	1,3	0,094	3,23	860





Kuva 16 PIX-115:n saostus-pH:n vaikutus a) jäännössameuteen ja -rautapitoisuuteen sekä b) jäännös-UV-absorbanssiin ja -TOC:iin

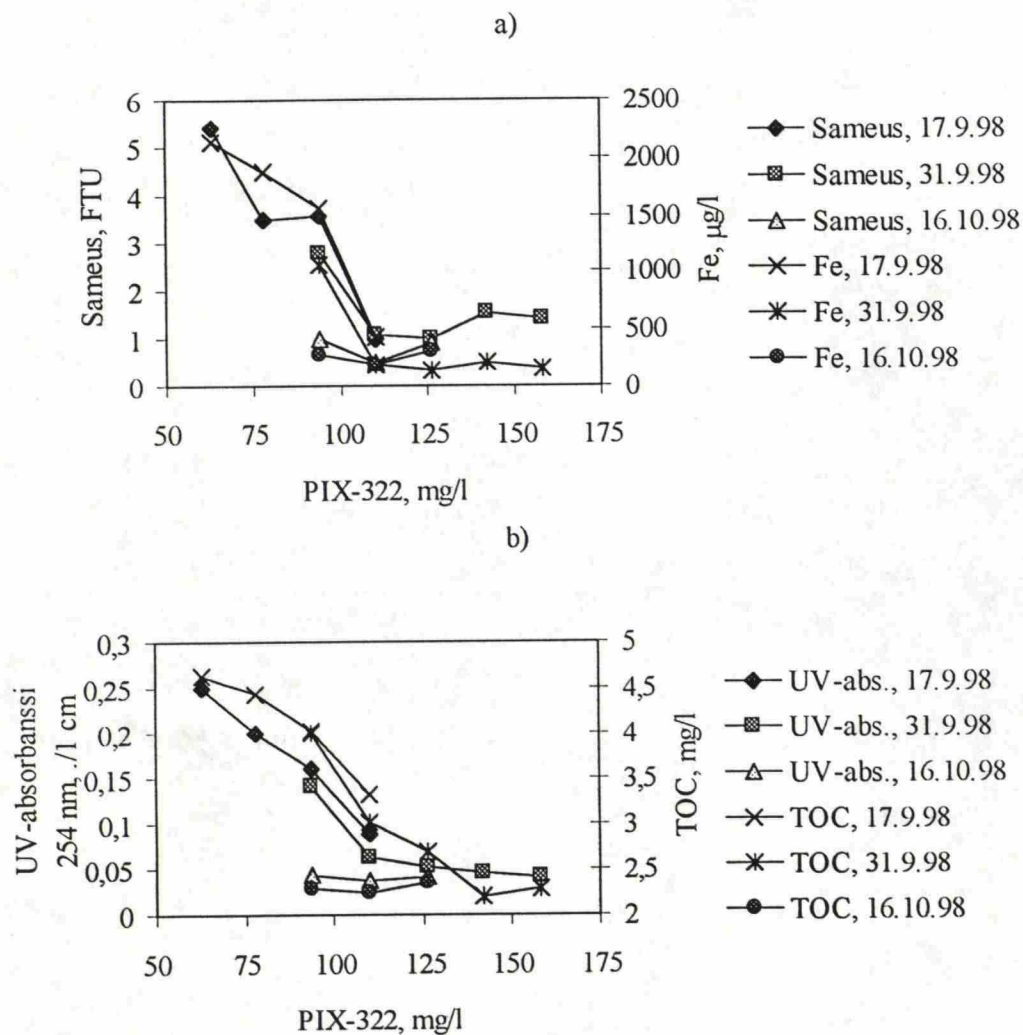
#### 4.1.6 PIX-322

Astiakokeet PIX-322:lla suoritettiin neljänä eri päivänä, 17.9., 31.9., 8.10. ja 16.10.1998. Kemikaaliannoksen optimointikoesarjoja suoritettiin 17.9., 31.9. ja 16.10.1998 ja pH:n säädön optimointikoesarja 8.10.1998. Kemikaaliannoksen optimointikokeiden tulokset on esitetty taulukossa 16 sekä käyrinä kuvassa 17. Kuvaa 17 tarkastelemalla nähdään, että PIX-322:n optimiannos on sameuden ja jäännösalmiiniipitoisuuden suhteen 110-126 mg/l ja orgaanisen aineksen poiston suhteen suurempi kuin 110 mg/l. PIX-322:n pH:n säädön optimointikokeissa käytettiin kemikaaliannosta 110 mg/l.

pH:n säädön optimointikoesarjan tulokset on esitetty taulukossa 17 ja kuvassa 18. Kuvasta 18 havaitaan, että saostus pH:n optimiarvo on suurempi kuin 5,3 jännösraudan ja sameuden suhteen ja 4,3-5,7 orgaanisen aineksen poiston suhteen. PIX-322:n optimiannos Dämmänin raakavedelle käytettyjen puhdistuskriteerien suhteen oli 110 mg/l saostus-pH:ssa 5,3-5,7.

Taulukko 16 Astiakokeissa eri PIX-322-annoksilla saavutetut jäännöspitoisuudet käsitellyssä vedessä

PIX-322 annos mg/l	Koepäivä	pH hämm. alussa	Sameus FTU	UV-abs 254 nm /l cm	TOC mg/l	Fe µg/l
31	17.9.1998	5,6	ei flokkaantunut			
47	17.9.1998	6,0	ei flokkaantunut			
63	17.9.1998	5,9	5,4	0,250	4,64	2100
78	17.9.1998	6,0	3,5	0,200	4,44	1900
94	17.9.1998	6,0	3,6	0,160	4,02	1600
94	31.9.1998	6,2	2,8	0,141	4,01	1100
94	16.10.1998	5,2	1,0	0,044	2,29	280
110	17.9.1998	6,0	1,0	0,090	3,33	430
110	31.9.1998	6,0	1,1	0,064	3,02	200
110	16.10.1998	5,1	0,5	0,038	2,23	190
126	31.9.1998	5,7	1,0	0,053	2,69	130
126	16.10.1998	5,2	0,9	0,041	2,34	310
142	31.9.1998	5,0	1,6	0,045	2,19	210
158	31.9.1998	5,3	1,4	0,041	2,29	150

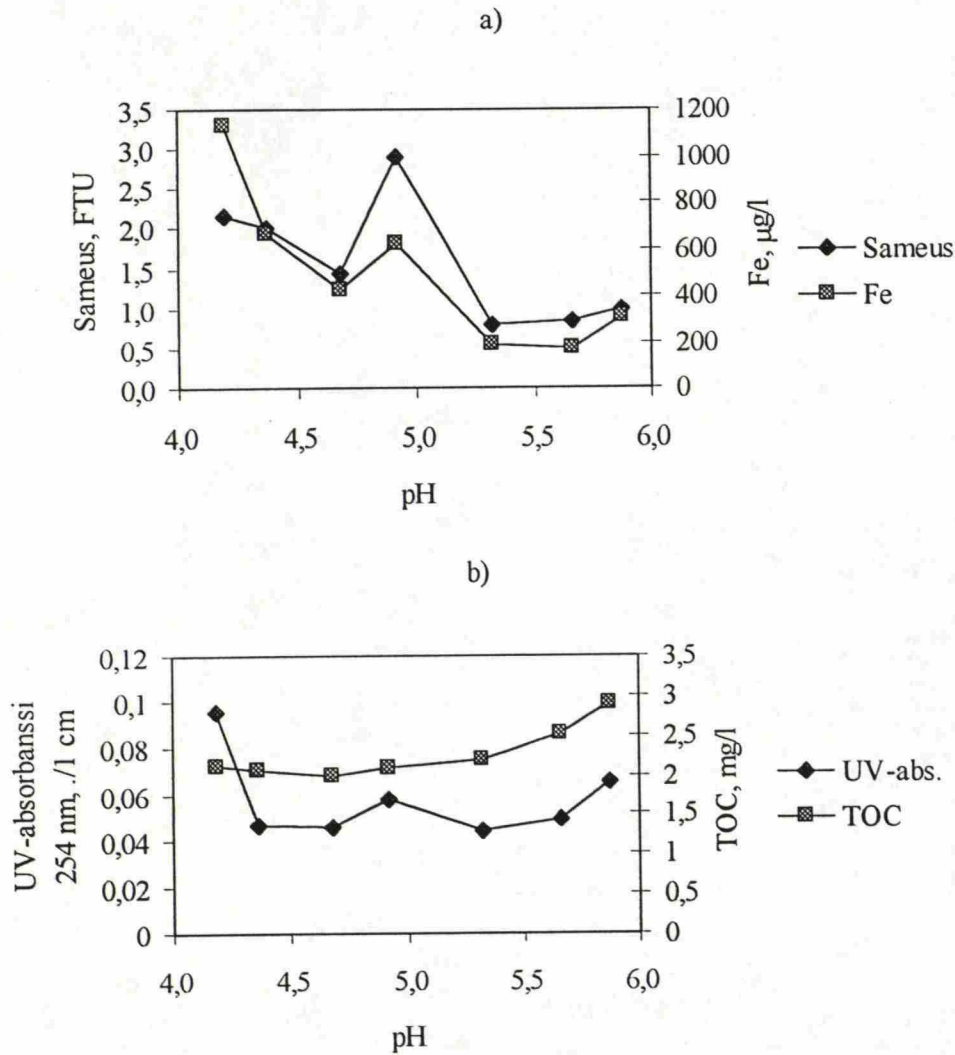


Kuva 16 PIX-322-annoksen vaikutus a) jäännössameuteen ja -rautapitoisuuteen sekä b) jäännös-UV-absorbanssiin ja -TOC:iin

Taulukko 17 Astiakokeissa PIX-322:n eri saostus-pH:issa saavutetut jäännöspitoisuudet käsitellyssä vedessä

PIX-322 annos mg/l	Koepäivä	pH hämm. alussa	pH lask. jälkeen	Sameus FTU	UV-abs 254 nm /l cm	TOC mg/l	Fe µg/l
110	8.10.1998	4,2	4,2	2,2	0,096	2,11	1100
110	8.10.1998	4,4	4,4	2,0	0,047	2,06	670
110	8.10.1998	4,7	4,6	1,5	0,046	1,99	430
110	8.10.1998	4,9	5,3	2,9	0,058	2,10	620
110	8.10.1998	5,3	5,3	0,8	0,044	2,18	190
110	8.10.1998	5,7	5,8	0,9	0,049	2,52	170
110	8.10.1998	5,9	6,0	1,0	0,066	2,90	300





Kuva 17 PIX-322:n saostus-pH:n vaikutus a) jäännössameuteen ja -rautapitoisuuteen sekä b) jäännös-UV-absorbanssiin ja -TOC:iin

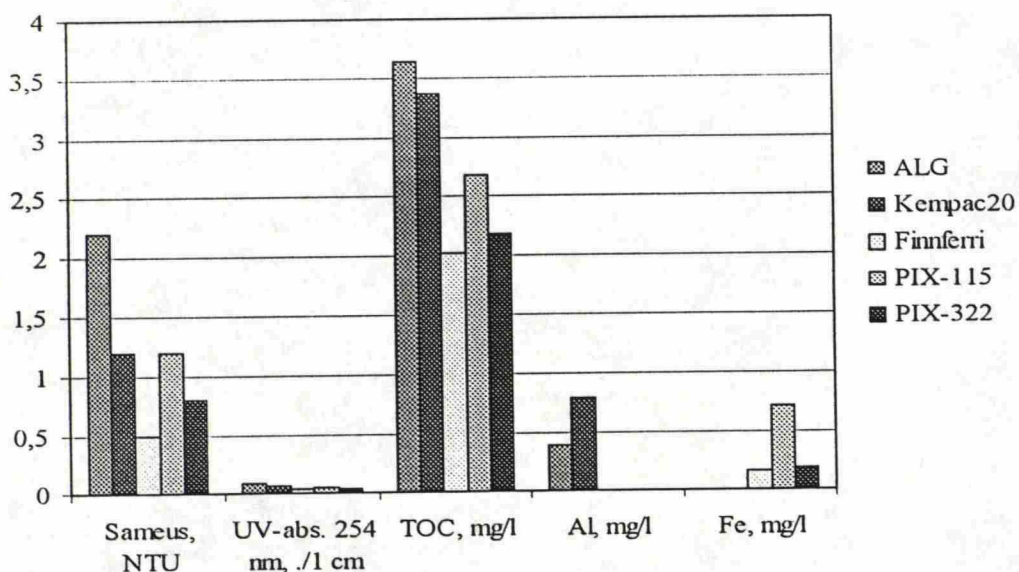
#### 4.1.7 Yhteenveto

Tutkittujen saostuskemikaalien optimaaliset kemikaaliannokset ja saostus-pH:t Dämmanin raakavedelle tutkimuksen aikana on esitetty taulukossa 18. Taulukkoon on laskettu, myös optimikemikaaliannosta vastaavat saostuskemikaalien aktiivisen metallin pitoisuudet.

Taulukko 18 Tutkittujen saostuskemikaalien optimiannokset ja saostus-pH:t

Kemikaali	Kemikaali- annos mg/l	Aktiivisen metallin (Me <sup>3+</sup> ) annos mmol/l	pH
ALG	50-70	0,17	6,0
Kempac20	> 86	0,22	6,1
Finnferri	> 76	0,17	5,0
PIX-115	93	0,20	4,5-5,5
PIX-322	110	0,23	5,3-5,7

Kaikkien tutkittujen kemikaalien parhaalla tai sitä lähimmällä kemikaaliannoksella mahdollisimman lähellä optimisaostus-pH:ta suoritettujen saostuskokeiden tulokset on koottu taulukkoon 19. Vastaavat tulokset on esitetty pylväsdiagrammina kuvassa 18. Taulukon 19 ja kuvaajan 18 perusteella havaitaan selvästi, että alumiinipohjaisista saostuskemikaaleista Kempac 20:llä saatiin paremmat puhdistustulokset kuin ALG:llä orgaanisen aineksen ja sameuden reduktion suhteen. Jäännösalmiinin suhteen tilanne on päinvastainen. Rautasuolojen tapauksessa paras puhdistustulos saavutettiin kaikkien tutkittujen vedenlaatuarojen perusteella Finnferriellä.



Kuva 18 Tutkittujen saostuskemikaalien optimikemikaaliannoksella optimi-pH:ssa saavutetut käsitellyn veden jäännöspitoisuudet

Taulukko 19 Tutkittujen saostuskemikaalien optimikemikaaliannokset ja -pH:t sekä lähimpänä näitä arvoja suoritetuilla kokeilla saavutetut käsitellyn veden jäännöspitoisuudet

Kemikaali	Sameus FTU	UV-abs 254 nm /l cm	TOC mg/l	Al µg/l	Fe µg/l
ALG	2,2	0,092	3,64	390	
Kempac20	1,2	0,063	3,37	790	
Finnferri	0,5	0,038	2,02		170
PIX-115	1,2	0,051	2,68		710
PIX-322	0,8	0,044	2,18		190

## 4.2 Saavissa suoritettujen astiakokeiden tulokset

### 4.2.1 Kempac 20

Saavikokeet Kempac 20:llä suoritettiin kuutena päivänä, 12.11., 13.11., 17.11., 24.11., 1.12., ja 2.12.1998. Kokeissa käytetyt raakavesiotokset noudettiin 6.11., 16.11., 25.11. ja 30.11.1998. Neljänä ensimmäisenä koepäivinä suoritettiin kemikaaliannoksen optimointi-koesarjoja ja kahtena viimeisenä pH:n säädön optimointi. Kemikaaliannoksen optimointi-kokeiden tulokset on esitetty taulukossa 20 sekä käyrinä kuvissa 19 ja 20. Kuvissa 19 ja 20 eri lavoilla suoritettu flokkaus on esitetty eri merkein.

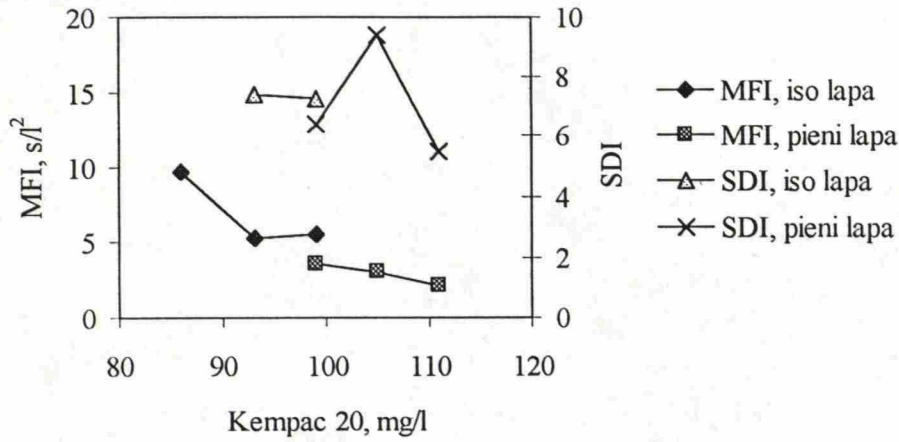
Taulukko 20 Saavikokeissa eri Kempac 20-annoksilla saavutetut jäännöspitoisuudet sekä MFI- ja SDI-arvot käsitellyssä vedessä

Kempac annos mg/l	Koepäivä	Hämmennin	pH hämm. alussa	Sameus FTU	UV-abs. 254 nm /l cm	TOC mg/l	Al µg/l	MFI s/l <sup>2</sup>	SDI <sup>1)</sup>
86	12.11.1998	iso lapa	7,4	0,3	0,072	2,99	270	9,7	
93	12.11.1998	iso lapa	6,7	0,2	0,056	2,70	310	5,3	7,4 (10)
99	12.11.1998	iso lapa	6,6	0,2	0,044	2,37	210	5,6	7,3 (10)
99	13.11.1998	pieni lapa	6,7	0,2	0,047	2,62	230	3,6	6,4 (10)
105	17.11.1998	uusi lapa	6,5	0,5	0,043	2,53	380	41,4	
105	24.11.1998	pieni lapa	6,6	0,5	0,054	2,95	280	3,0	9,4 (5) <sup>2)</sup>
111	17.11.1998	uusi lapa	6,5	0,3	0,044	2,51	310	17,1	
111	24.11.1998	pieni lapa	6,6	0,2	0,043	2,48	320	2,1	5,5 (10)

1) Sulkuihin on merkitty SDI:n määrittäysaika

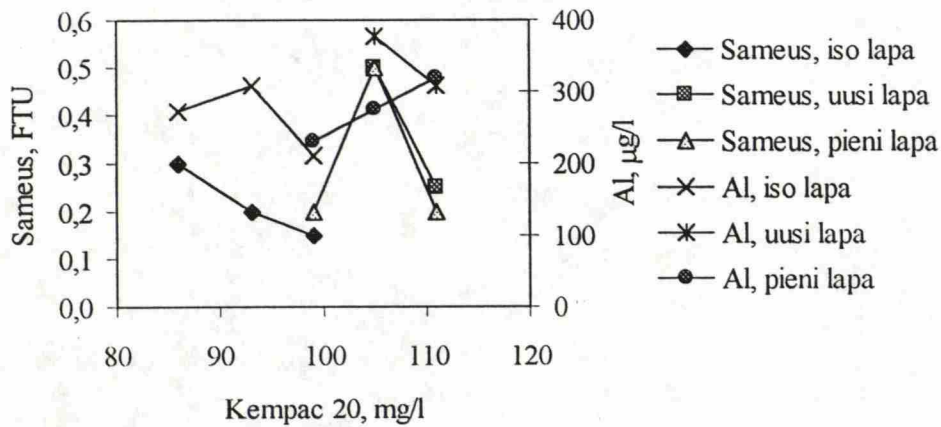
2) Olisi pitänyt todennäköisesti käyttää pitempää määrittäysaika



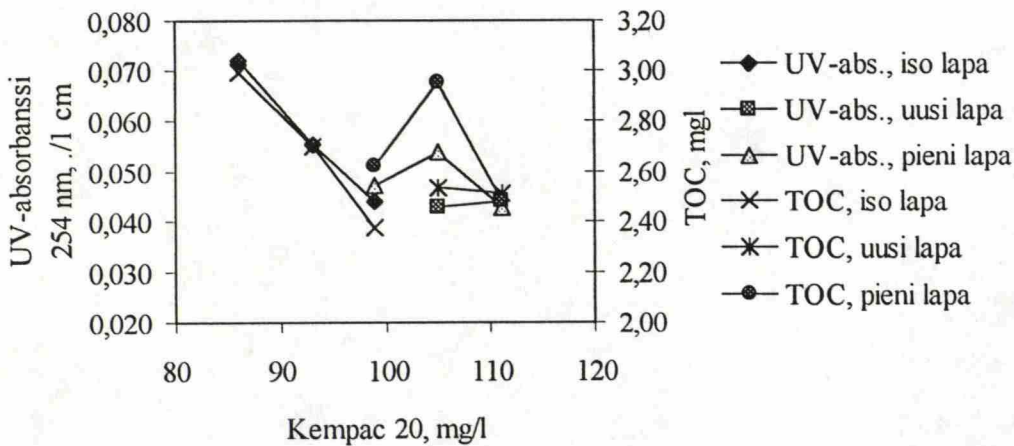


Kuva 19 Kempac 20 -annoksen vaikutus käsitellyn veden MFI- ja SDI-arvoon

a)



b)



Kuva 20 Kempac 20 -annoksen vaikutus a) jäännössameuteen ja -alumiinipitoisuuteen sekä b) jäännös-UV-absorbanssiin ja -TOC:iin

Uudella lavalla suoritetuissa kokeissa puhdistustulos on MFI:n suhteen selvästi huonompi kuin isolla ja pienellä lavalla ja SDI:tä näytteistä ei pystytty edes määrittämään, joten nämä tulokset on jätetty pois tulosten tarkastelussa. Verrattaessa isolla ja pienellä lavalla saatuja tuloksia täytyy erilaiset sekoitusolosuhteet ottaa huomioon tulosten analysoinnissa huomioiden ennemmin tulosten kehitys kummallakin lavalla kemikaaliannoksen muutoksen suhteen, eikä niinkään verrata pelkkiä lukuarvoja. Tarkasteltaessa Kempac 20:n optimiannostusta MFI:n suhteen havaitaan kuvasta 19, että isolla lavalla suoritetuissa kokeissa MFI-arvon lasku näyttäisi pysähtyvän annoksen 93 mg/l jälkeen. Toisaalta ei ole varmaa, mikä MFI-arvo olisi saatu Kempac 20-annoksella 86 mg/l, jos kokeen saostus-pH olisi ollut verrannollinen muihin kokeisiin. Pienellä lavalla suoritetuissa kokeissa MFI-arvo laskee annoskoon kasvaessa, mutta lasku on niin tasaista, että puhdistustulos ja taloudellisuus huomioiden voidaan olettaa 95 - 105 mg/l olevan tarkoituksenmukainen Kempac 20-annos tutkimuksissa käytetylle raakavedelle.

SDI:n käyrä tekee poikkeaman Kempac 20-annoksella 105 mg/l. Tämän annoksen SDI-määrittäminen on suoritettu 5 minuutin määrittämisajalla, kun muut Kempac 20:n kemikaaliannoskoesarjan SDI-määrittäykset on suoritettu 10 minuutin määrittämisajalla. Ainakin osa erosta selittyy eri määrittämisajalla. Toisaalta veden orgaanisen aineksen pitoisuus ja sameus ovat kyseisessä näytteessä huomattavasti korkeampia kuin sitä edeltävässä ja seuraavassa näytteessä, joten se saattaa myös vaikuttaa tulokseen. Käsitellyn veden orgaanisen aineksen pitoisuuden pitäisi laskea tasaisesti kemikaaliannoksen kasvaessa. Voidaankin olettaa, että 105 mg/l Kempac 20-annoksella suoritettussa kokeessa on tapahtunut puhdistustulokseen vaikuttanut häiriö, ja tällä kemikaaliannoksella saatu tulos voidaan jättää tulosten tarkastelussa huomioimatta. Kempac 20:n optimaalinen annostus tutkitulle vedelle on SDI:n suhteen suurempi kuin 93 mg/l eli sama kuin MFI:n kohdalla.

Kuvaa 20 tarkastelemalla havaitaan, että Kempac 20:n optimiannos on jäännösalmiini-pitoisuuden ja sameuden suhteen 99 mg/l ja orgaanisen aineksen poiston suhteen suurempi kuin 99 mg/l. Kempac 20:n pH:n säädön optimointikokeissa käytettiin kemikaaliannosta 105 mg/l.

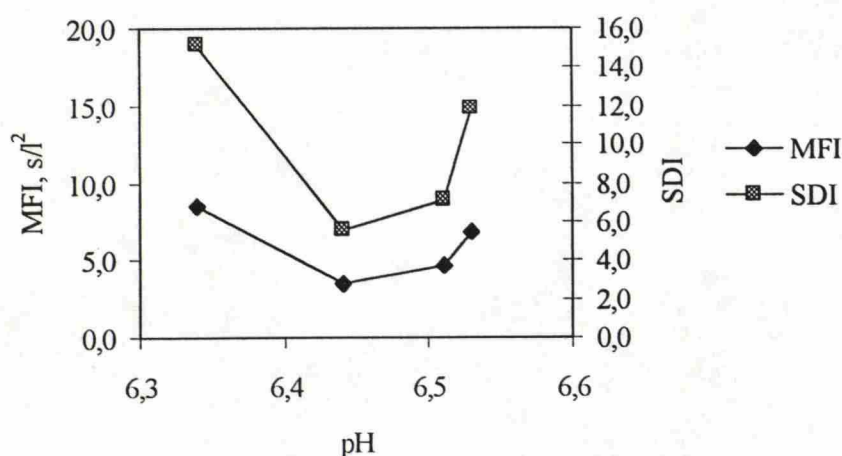
pH:n säädön optimointikoesarjan tulokset on esitetty taulukossa 21 ja kuvissa 21 ja 22. Astiakokeissa Kempac 20:n optimaaliseksi saostus-pH:ksi saatiin orgaanisen aineksen poistuman suhteen 5,8-6,1 ja alumiinijäännöksen suhteen 6,0-6,5. Saavikokeissa Kempac 20:n saostus-pH:n optimointikokeissa käytetty pH-alue oli liian suppea ja korkea jäännösmetallipitoisuuden ja orgaanisen aineksen poiston minimin löytämiseksi. Sameuden, TOC:n ja UV-absorbanssin arvot olivat määrittämenetelmien määrittystarkkuuden rajoissa lähes samat kokeilluissa saostus-pH:issa. MFI:n ja SDI:n perusteella näyttäisi siltä, että optimaalinen saostus-pH Kempac 20:lle olisi 6,4-6,5, mutta tähänkin tulokseen on syytä suhtautua varauksella kokeillun pH-alueen suppeuden vuoksi.

Taulukko 21 Saavikokeissa Kempac 20:n eri saostus pH:issa saavutetut jäännöspitoisuudet sekä MFI- ja SDI-arvot käsitellyssä vedessä

Kempac annos mg/l	Koepäivä	pH hämm. alussa	pH lask. jälkeen	Sameus FTU	UV-abs. 254 nm ./l cm	TOC mg/l	Al µg/l	Fe µg/l	MFI s/l <sup>2</sup>	SDI <sup>1)</sup>
105	1.12.1998	6,3	6,5	0,5	0,051	2,46	410	19	8,5	15,2 (5)
105	1.12.1998	6,4	6,5	0,4	0,050	2,51	300	16	3,5	5,6 (10)
105	1.12.1998	6,5	6,5	0,5	0,051	2,54	370	270	4,6	7,1 (5) <sup>2)</sup>
105	2.12.1998	6,5	6,7	0,4	0,051	2,44	840	10	6,9	11,9 (5)

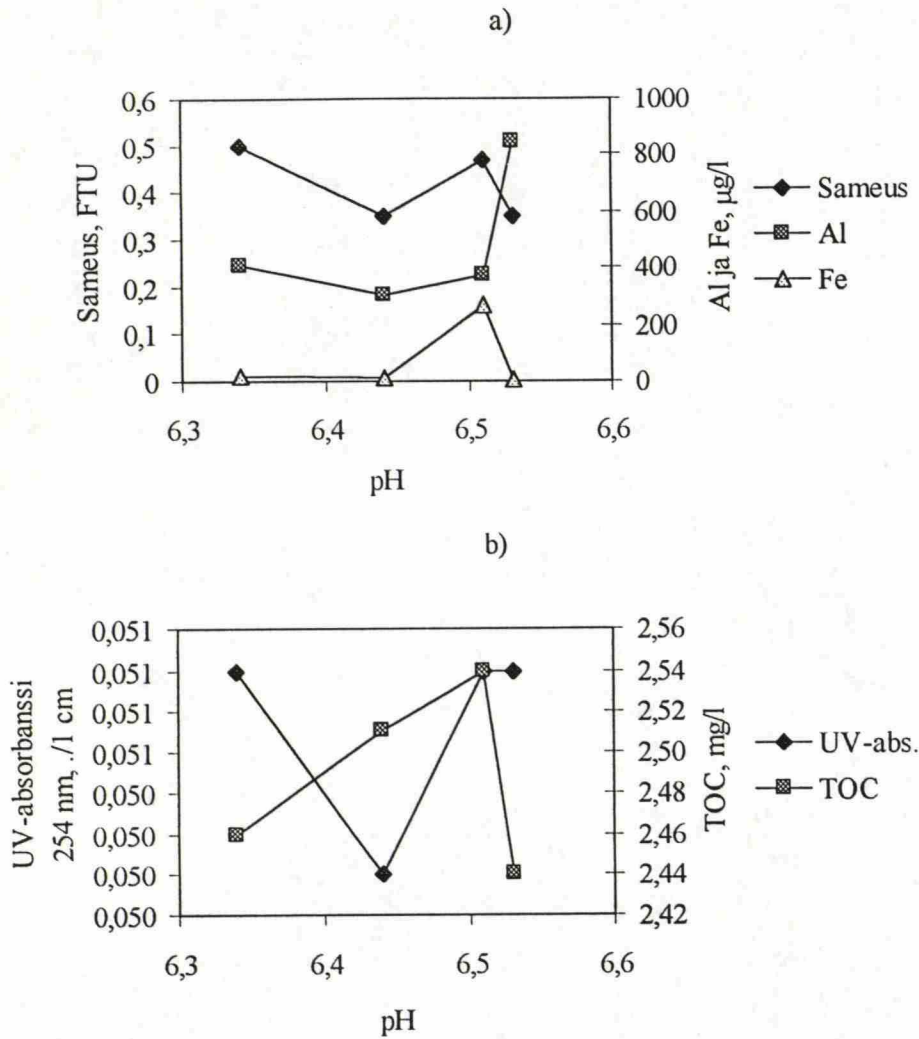
1) Sulkuihin on merkitty SDI:n määrittäsaika

2) Olisi pitänyt todennäköisesti käyttää pitempää määrittäsaikaa



Kuva 21 Kempac 20:n saostus-pH:n vaikutus käsitellyn veden MFI- ja SDI-arvoon





Kuva 22 Kempac 20:n saostus-pH:n vaikutus a) jäännössameuteen ja -rautapitoisuuteen sekä b) jäännös-UV-absorbanssiin ja -TOC:iin

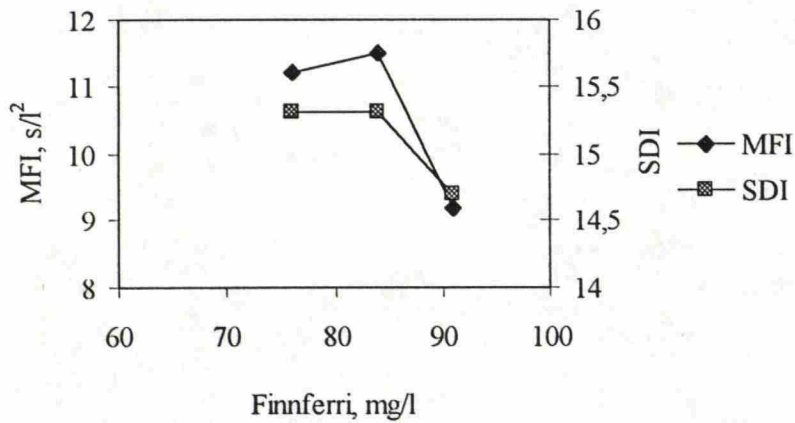
#### 4.2.2 Finnferri

Saavikokeet Finnferriä suoritettiin kolmena päivänä, 26.11., 3.12., ja 4.12.1998. Kokeissa käytetyt raakavesiotokset noudettiin 25.11. ja 2.12.1998. Ensimmäisenä koepäivänä suoritettiin kemikaaliannoksen optimointikoesarjoja ja kahtena viimeisenä pH:n säädön optimointi. Kemikaaliannoksen optimointikokeiden tulokset on esitetty taulukossa 22 sekä käyrinä kuvissa 23 ja 24.

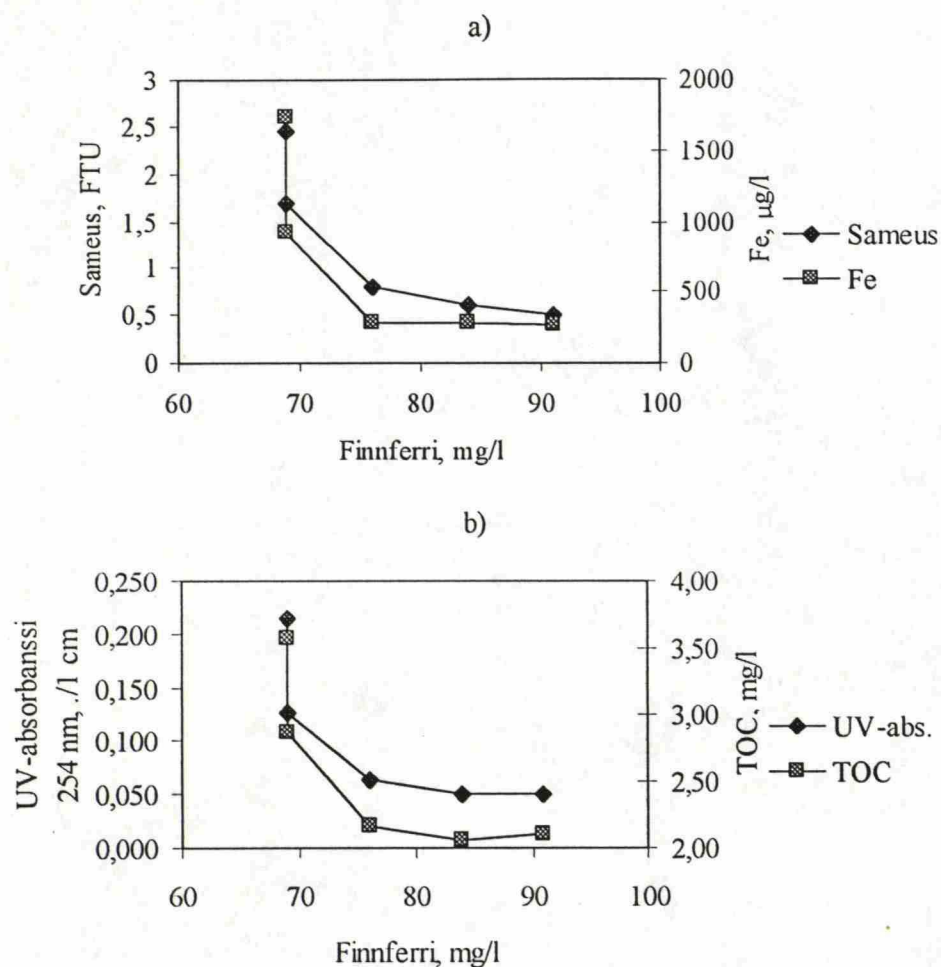
Taulukko 22 Saavikokeissa eri Finnferri annoksilla saavutetut jäännöspitoisuudet sekä MFI- ja SDI-arvot käsitellyssä vedessä

Finnferri annos mg/l	Koepäivä	pH hämm. alussa	Sameus FTU	UV-abs. 254 nm ./l cm	TOC mg/l	Fe µg/l	MFI s/l <sup>2</sup>	SDI <sup>1)</sup>
69	26.11.1998	6,0	2,5	0,214	3,57	1700		
69	26.11.1998	6,3	1,7	0,126	2,87	920		
76	26.11.1998	4,7	0,8	0,064	2,16	280	11,2	15,3 (5)
84	26.11.1998	4,4	0,6	0,051	2,06	280	11,5	15,3 (5)
91	26.11.1998	4,4	0,5	0,051	2,10	270	9,2	14,7 (5)

1) Sulkuihin on merkitty SDI:n määrittäisaika



Kuva 23 Finnferri annoksen vaikutus käsitellyn veden MFI- ja SDI-arvoon



Kuva 24 Finnferri-annoksen vaikutus a) jäännössameuteen ja -rautapitoisuuteen sekä b) jäännös-UV-absorbanssiin ja -TOC:iin

Saavikokeissa eri Finnferri-annoksilla saadut MFI- ja SDI-arvot ovat hyvin lähellä toisiaan. Arvot laskevat hiukan annoskoon suurentuessa, mutta mitään selvää kehitystä ei ole havaittavissa. Finnferri-annoksella 69 mg/l käsitellyn veden MFI:tä ja SDI:tä ei saatu määritettyä. Tämä johtui todennäköisesti pH:n säädön epäonnistumisesta kummassakin suoritettussa kokeessa. Mitattujen MFI- ja SDI-arvojen perusteella ei voida tehdä johtopäätöksiä niiden suhteen optimaalisesta Finnferri-annoksesta. Sekä MFI- että SDI-arvot laskevat hieman suurimmalla kokeillulla kemikaaliannoksella 91 mg/l, joten on mahdollista, että kokeissa käytettyjä kemikaaliannoksia suuremmilla annoksilla päästäisiin MFI:n ja SDI:n kannalta parempaan puhdistustulokseen.

Kuvaa 24 tarkastelemalla havaitaan, että Finnferrin optimiannos on jäännösrautapitoisuuden, sameuden ja orgaanisen aineksen suhteen suurempi kuin 76 mg/l. Finnferrin pH:n säädön optimointikokeissa käytettiin kemikaaliannosta 91 mg/l.



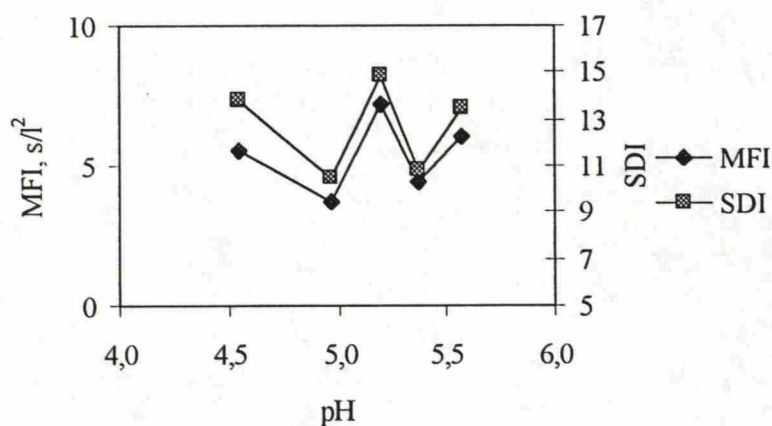
pH:n säädön optimointikoesarjan tulokset on esitetty taulukossa 23 ja kuvissa 25 ja 26. Käsitellyn veden MFI:n tai SDI:n riippuvuutta saostus pH:sta ei voida arvioida saatujen tulosten perusteella. Kuvasta 26 havaitaan, että saostus pH:n optimiarvo on noin 5,0-5,4 sekä jäännösraudan ja sameuden että UV-absorbanssin reduktion suhteen. TOC:n arvot ovat kaikissa tutkituissa saostus-pH:issa niin samansuuruiset, että niiden perusteella ei voida tehdä johtopäätöksiä TOC:n kannalta optimaalisesta saostus pH:sta.

Taulukko 23 Saavikokeissa Finnferriin eri saostus-pH:issa saavutetut jäännöspitoisuudet sekä MFI- ja SDI-arvot käsitellyssä vedessä

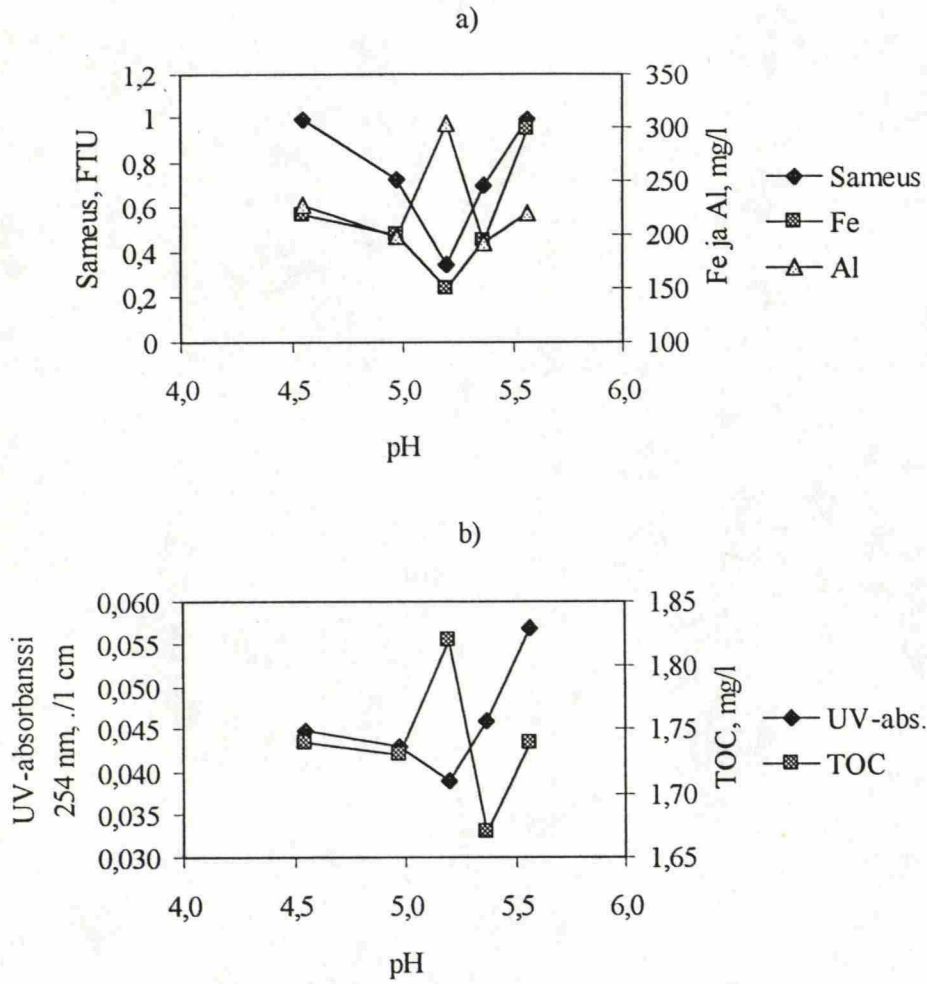
Finnferri annos mg/l	Koepäivä	pH hämm. alussa	pH lask. jälkeen	Sameus FTU	UV-abs. 254 nm /l cm	TOC mg/l	Fe µg/l	Al µg/l	MFI s/l <sup>2</sup>	SDI <sup>1)</sup>
91	3.12.1998	4,6	4,5	1,0	0,045	1,74	220	230	5,6	13,8 (5)
91	3.12.1998	5,0	5,1	0,7	0,043	1,73	200	200	3,7	10,5 (5)
91	4.12.1998	5,2	4,9	0,4	0,039	1,82	150	300	7,2	14,9 (5)
91	4.12.1998	5,4	5,8	0,7	0,046	1,67	200	190	4,4	10,8 (5)
91	4.12.1998	5,6	5,6	1,0	0,057	1,74	300	220	6,1	13,5 (5)

1) Sulkuihin on merkitty SDI:n määrittäisaika

2) Olisi pitänyt todennäköisesti käyttää pitempää määrittäisaikaa



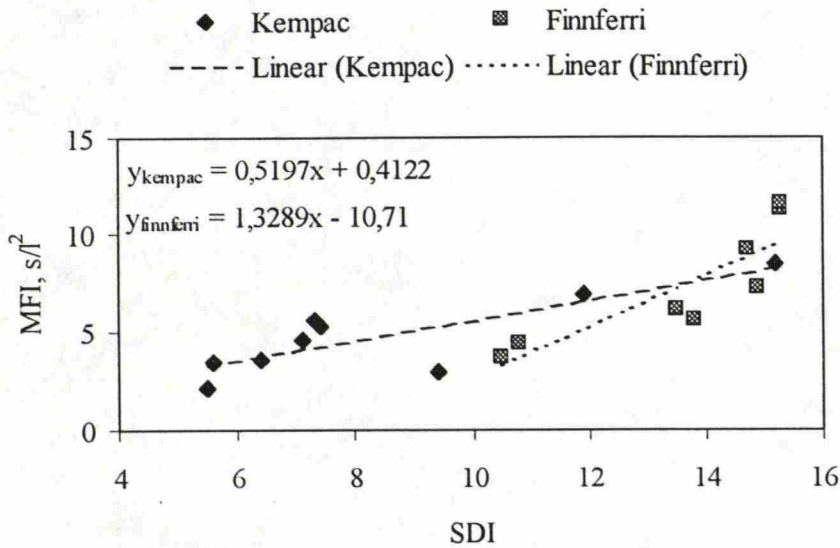
Kuva 25 Finnferriin saostus-pH:n vaikutus käsitellyn veden MFI- ja SDI-arvoon



Kuva 26 Finnferrin saostus-pH:n vaikutus a) jäännössameuteen ja -rautapitoisuuteen sekä b) jäännös-UV-absorbanssiin ja -TOC:iin

#### 4.2.3 MFI:n ja SDI:n riippuvuus toisistaan ja veden laadusta

Kuvaan 27 on piirretty tutkimuksessa saadut MFI-arvot vastaavien SDI-arvojen funktiona. MFI- ja SDI-määritysten osalta tutkimustulokset muodostavat kaksi havaintojoukkoa: Kempac 20:llä (Kempac) ja Finnferrillä (Finnferri) käsiteltyjen vesien MFI- ja SDI-arvot muodostavat omat havaintojoukkonsa. Havaintojoukoista tulosten yhteydessä käytetyt nimet on esitetty suluissa. Kuvassa 27 on esitetty tutkimustuloksista saatujen kahden havaintojoukon lineaariset regressiosuorat ja kuvaajan nurkassa on esitetty suorien yhtälöt.



Kuva 27 SDI:n ja MFI:n välinen lineaarinen regressiosuora kahdella eri havaintojoukolla

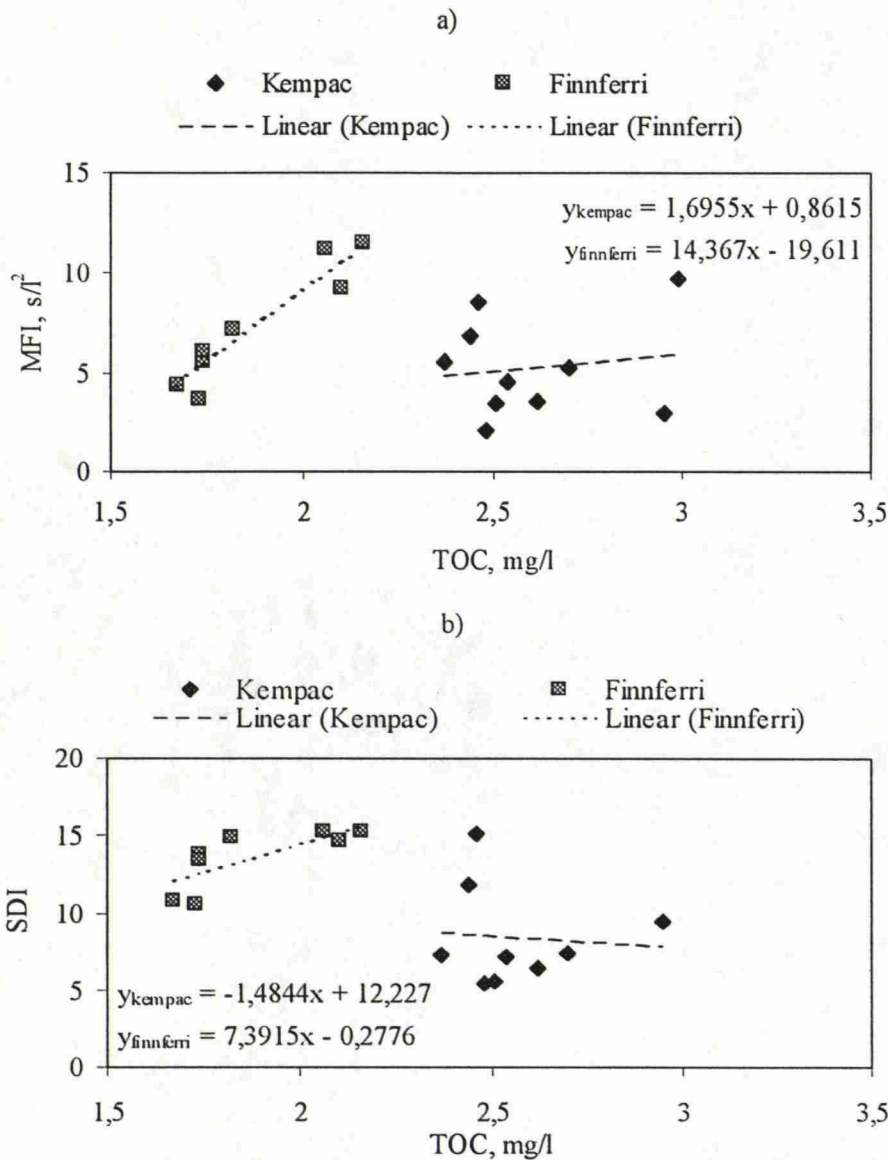
Kuvassa 27 esitettyjen MFI:n ja SDI:n välisten regressioyhtälöiden kykyä estimoida niitä vastaavia havaintojoukkoja on arvioitu tilastollisin F- ja T-testisuurein taulukossa 24. Taulukkoon on merkitty F- ja T-testisuureiden arvot, sekä niitä vastaavat vapausasteet. Ne testisuureiden arvot, jotka osoittavat regressioyhtälön olevan yli 95 %:n todennäköisyydellä pätevä SDI:n ja MFI:n välisen riippuvuuden kuvaaja on esitetty varjostetulla pohjalla. Molemmat havaintojoukot siis osoittavat regressioyhtälön kuvaavan hyvin SDI:n ja MFI:n välistä riippuvuutta. Tämä johtaa luonnollisesti myös siihen, että veden MFI- ja SDI-arvot näyttäisivät korreloivan keskenään.

Taulukko 24 SDI:n ja MFI:n välisen korrelaation voimakkuutta kuvaavien testisuureiden arvot

Havaintojoukko	F-testi	T-testi
Kempac	15,65 (1,7)	3,96 (7)
Finnferri	17,44 (1;6)	4,18 (6)

Kuvissa 28-30 on esitetty tutkimuksessa saadut SDI:n ja MFI:n arvot tutkitun veden sameuden, UV-absorbanssin, orgaanisen kokonaishiilen sekä alumiini- ja rautapitoisuuden suhteen. Myös näissä kuvaajissa tutkimustulokset on jaettu kahdeksi havaintojoukoksi. Kuvaajiin on piirretty molempien havaintojoukkojen lineaariset regressiosuorat ja kuvaajan nurkassa on esitetty suorien yhtälöt.





Kuva 28 Veden TOC-pitoisuuden ja a) MFI:n ja b) SDI:n välinen lineaarinen regressiosuora eri havaintojoukoilla

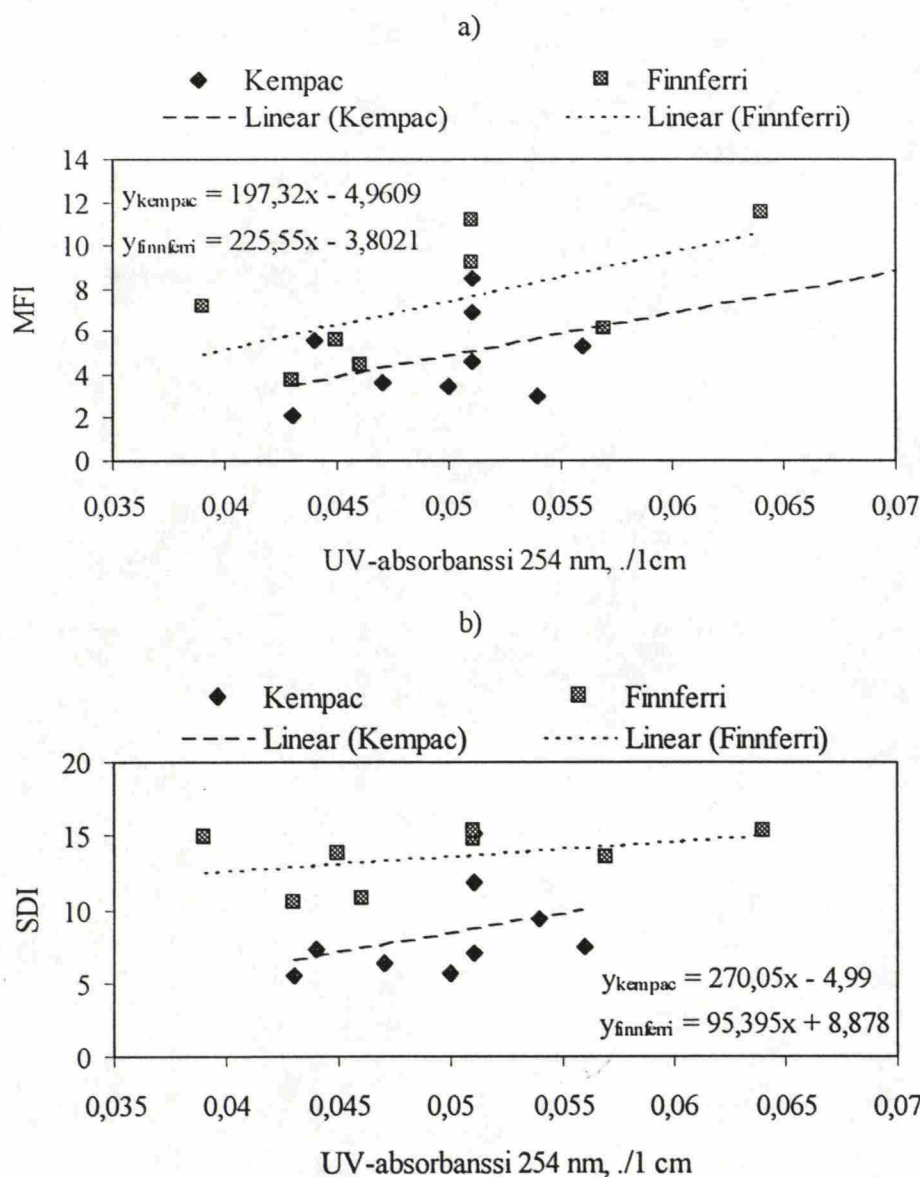
TOC-pitoisuuden ja MFI- sekä SDI-arvojen välisten lineaaristen regressioyhtälöiden kulmakertoimet ja vakiot ovat hyvin eri muotoisia eri havaintojoukoilla.

Kuvien 28-30 veden laatuparametrien ja MFI:n ja SDI:n välisten regressioyhtälöiden kykyä estimoida niitä vastaavia havaintojoukkoja on arvioitu tilastollisin F- ja T-testisuurein taulukoissa 25-29. Taulukoissa esitetyt F- ja T-testisuureiden arvot, sekä niitä vastaavat vapausasteet. Ne testisuureiden arvot, jotka osoittavat regressioyhtälön olevan yli 95 %:n todennäköisyydellä pätevä veden laatuparametrien ja MFI:n tai SDI:n välisen riippuvuuden kuvaaja on esitetty varjostetulla pohjalla.

Taulukko 25 TOC-pitoisuuden ja MFI:n ja SDI:n välisen korrelaation voimakkuutta kuvaavien testisuureiden arvot

Havaintojoukko	MFI		SDI	
	F-testi	T-testi	F-testi	T-testi
Kempac	0,18 (1;8)	0,42 (8)	0,05 (1;7)	-0,21 (7)
Finnferri	49,58 (1;6)	7,04 (6)	7,65 (1;6)	2,77 (6)

Lineaarisen regressioyhtälön kuvaama veden TOC-pitoisuuden ja MFI- sekä SDI-arvon välinen yhteys on tilastollisesti merkittävä vain Finnferriellä saostetun veden kohdalla.



Kuva 29 Veden UV-absorbanssin ja a) MFI:n ja b) SDI:n välinen lineaarinen regressiosuora eri havaintojoukkojen suhteen

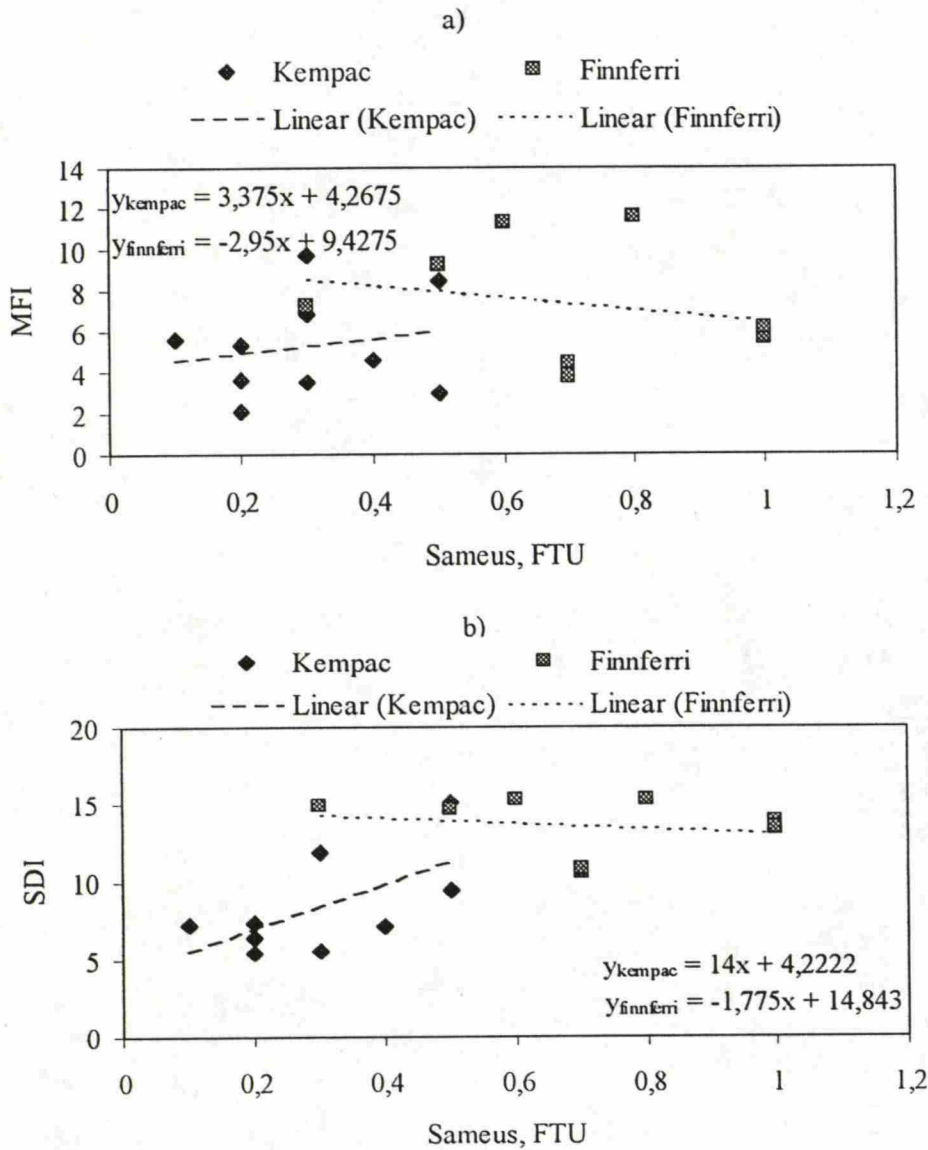
UV-absorbanssin ja MFI- ja SDI-arvojen väliset lineaariset regressiosuorat ovat toistensa suuntaisia, ja MFI:n kohdalla jopa suoria kuvaavat regressioyhtälöt hyvin toistensa kaltaisia.

Taulukko 26 Veden UV-absorbanssin ja MFI:n ja SDI:n välisen korrelaation voimakkuutta kuvaavien testisuureiden arvot

Havaintojoukko	MFI		SDI	
	F-testi	T-testi	F-testi	T-testi
Kempac	5,97 (1;8)	2,44 (8)	1,04 (1;7)	1,02 (7)
Finnferri	3,57 (1;6)	1,89 (6)	1,13 (1;6)	1,06 (6)

Taulukosta 26 havaitaan, että edellä kuvatut lineaarisista regressioyhtälöistä vain veden UV-absorbanssin ja MFI-arvon välistä yhteyttä Kempac-20:llä käsitellyn veden kohdalla kuvaava yhtälö näyttäisi olevan merkittävä yhteyden kuvaaja. UV-absorbanssin ja SDI:n välistä yhteyttä ei voida kuvata luotettavasti regressioyhtälöiden avulla.



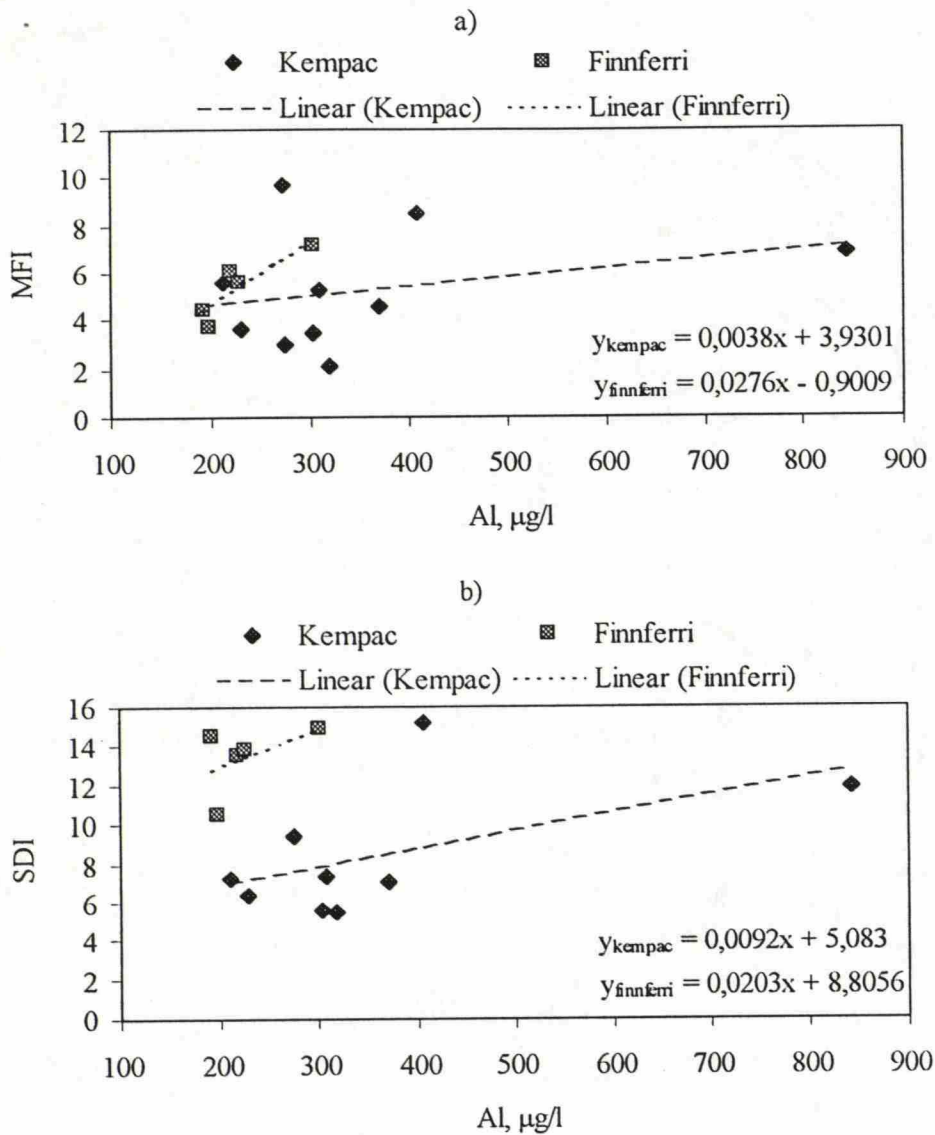


Kuva 30 Veden sameuden ja a) MFI:n ja b) SDI:n välinen lineaarinen regressiosuora eri havaintojoukoilla

Taulukko 27 Veden sameuden ja MFI:n ja SDI:n välisen korrelaation voimakkuutta kuvaavien testisuureiden arvot

Havaintojoukko	MFI		SDI	
	F-testi	T-testi	F-testi	T-testi
Kempac	0,28 (1;8)	0,53 (8)	4,20 (1;7)	2,05 (7)
Finnferri	0,36 (1;6)	-0,60 (6)	0,30 (1;6)	-0,55 (6)

Havaintosarjalla Kempac sameuden ja SDI:n välinen regressioyhtälö on T-testin perusteella merkittävä, mutta F-testi ei tue tätä havaintoa. Muitten havaintojen välisten regressioyhtälöiden ei voida katsoa olevan merkittäviä tilastollisen tarkastelun perusteella.

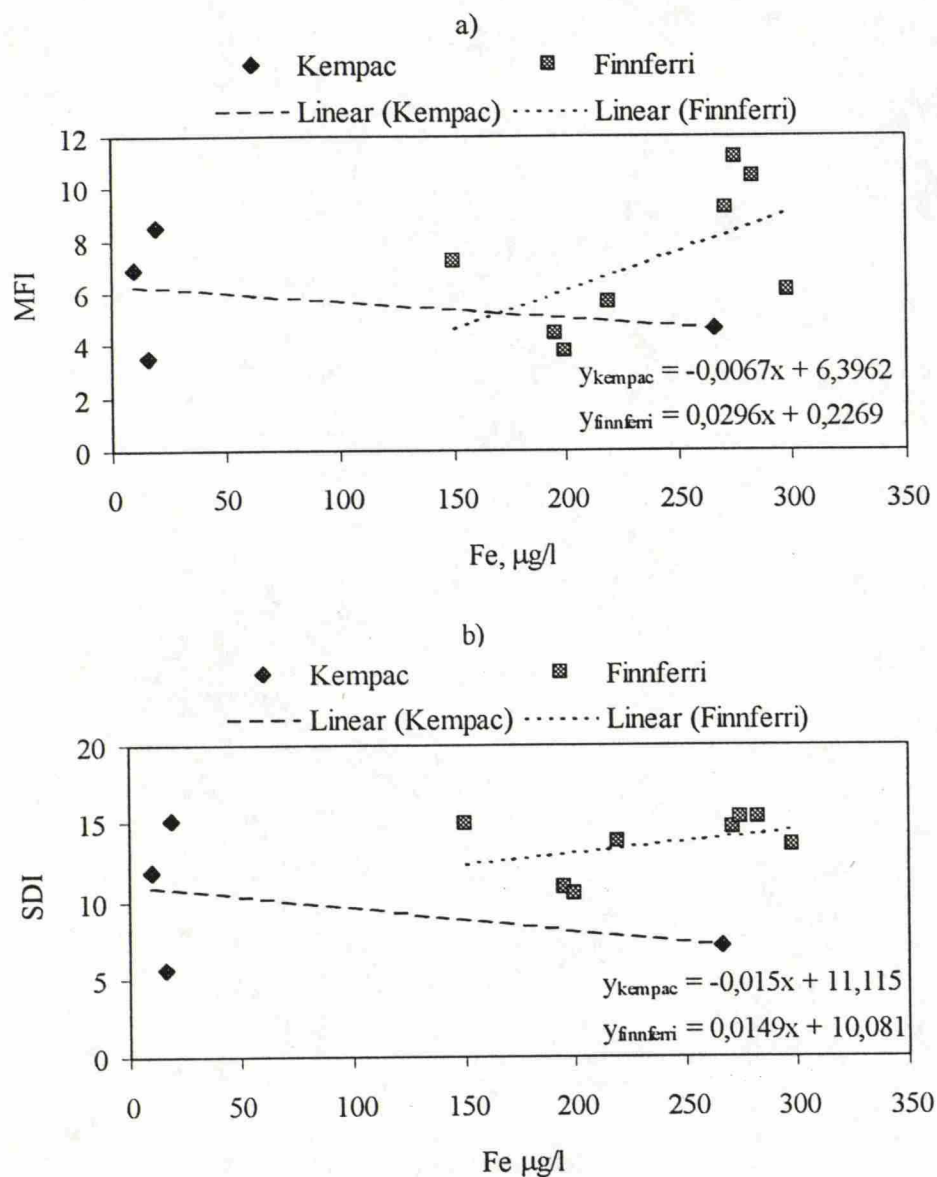


Kuva 31 Veden alumiinipitoisuuden ja a) MFI:n ja b) SDI:n välinen lineaarinen regressiosuora eri havaintojoukoilla

Taulukko 28 Veden alumiinipitoisuuden ja MFI:n ja SDI:n välisen korrelaation voimakkuutta kuvaavien testisuureiden arvot

Havaintojoukko	MFI	T-testi	SDI	T-testi
	F-testi		F-testi	
Kempac	0,69 (1;8)	0,83 (8)	2,90 (1;7)	1,70 (7)
Finnferri	9,98 (1;6)	3,16 (6)	1,08 (1;6)	1,04 (6)

Tilastollisten testisuureiden perusteella veden alumiinipitoisuuden ja veden kalvon tukkeuttamispotentiaalia kuvaavien parametrien välinen yhteys on merkittävä vain Finnferriä saostetulla vedellä MFI:n kohdalla.



Kuva 32 Veden rautapitoisuuden ja a) MFI:n ja b) SDI:n välinen lineaarinen regressiosuora eri havaintojoukoilla

Taulukko 29 Veden alumiinipitoisuuden ja MFI:n ja SDI:n välisen korrelaation voimakkuutta kuvaavien testisuureiden arvot

Havaintojoukko	MFI		SDI	
	F-testi	T-testi	F-testi	T-testi
Kempac	2,76 (1;8)	1,66 (8)	1,18 (1;7)	1,09 (7)
Finnferri	0,32 (1;6)	-0,57 (6)	0,44 (1;6)	-0,67 (6)

Taulukon 29 perusteella näyttää, että veden rautapitoisuuden ja MFI:n tai SDI:n välillä ei ole lineaarisella regressioyhtälöllä kuvattavaa yhteyttä.



## 5. TULOSTEN TARKASTELU

### 5.1 Käsitellyn veden soveltuvuus nanosuodatukseseen

Taulukossa 30 on esitetty kirjallisuudesta löydettyjä ja kalvovalmistajan ohjeita nanosuodatukseseen sopivan veden MFI- ja SDI-arvoista. Filmtec'n (Dow 1997) ohjeissa nanosuodatukseseen syötettävän veden SDI-arvon maksimi riippuu nanosuodatuskalvon tyypistä. Ventresque et al. (1997) oli ainoa lähde joka mainitsi raja-arvoja myös veden rauta- ja alumiinipitoisuudelle. Chellam et al.:in (1997) havaintojen perusteella syöttöveden alhainen TOC-pitoisuus ei johtanut nanosuodatuskalvojen hyvään toimintaan, mutta alhaiset SDI- ja MFI-arvot johtivat. Tämän perusteella TOC-pitoisuutta ei voida pitää nanosuodatuksen syöttöveden arviointikriteerinä.

Taulukko 30 Nanosuodatukseseen soveltuvan veden MFI:n ja SDI:n ohjearvoja

	Taylor <sup>1)</sup>	Filmtec <sup>2)</sup>	Ventresque <sup>3)</sup>
MFI, s/l <sup>2</sup>	0-10		
SDI	0-3	< 3-5	< 3
Sameus, FTU		< 1	
Al µg/l			< 50
Fe µg/l			< 50

1) Taylor ja Jacobs 1996, s.9.20

2) Dow 1997

3) Ventresque et al. 1997

Kempac 20:n kohdalla kaikissa muissa paitsi uudella lavalla suoritetuissa kemikaaliannostuskokeissa päästään MFI-arvoon alle 10 s/l<sup>2</sup>. SDI-arvojen kohdalla puolestaan ei saatu kertaakaan arvoa alle 3, tai edes alle 5. Ohjearvojen mukaisesti arvosteltuna kaikilla tutkituilla Kempac 20-annoksilla saadaan tuotettua MFI:n perusteella nanosuodatukseseen soveltuvaa vettä. SDI:n perusteella Kempac 20:llä saostettu vesi ei sovellu nanosuodatukseseen. Kaikkien Kempac 20:llä käsiteltyjen vesien sameus on alle 1 FTU, joten sameuden perusteella vesi soveltuu nanosuodatukseseen. Käsiteltyjen vesien alumiinipitoisuudet vaihtelevat välillä 212-844 µg/l, joten sen perusteella vesi ei sovellu hyvin nanosuodatuksen syöttövedeksi. Rautapitoisuus määritettiin Kempac 20:llä käsitellystä vedestä vain neljästä näytteestä, joista kolmessa se alitti nanosuodatuksen syöttöveden enimmäisrautapitoisuuden 50 µg/l. Tuloksia arvioitaessa on huomioitava, että sameus tai metallipitoisuus eivät yksin riitä perusteiksi, kun

arvioidaan veden kalvon tukkeuttamis-potentiaalia, vaan ne toimivat lähinnä SDI- tai MFI-arvoja tukevana tietona.

Taulukon 30 MFI:n ohjearvojen perusteella Finnferillä saostettu vesi soveltuu nano-suodatukseseen, sillä pH:n säätökokeissa kaikkien tuotettujen vesien MFI-arvo oli selvästi alle  $10 \text{ s/l}^2$ . SDI:n ohjearvot Finnferillä saostetulla vedellä puolestaan ylittyvät moninkertaisesti, sillä kaikissa kokeissa SDI-arvo oli yli 10. Kokonaisuudessaan Finnferi-saostuksella ei päästä sameuden suhteen yhtä hyviin tuloksiin kuin Kempac 20:llä, mutta parhaimmalla kemikaaliannoksella ja optimaalisessa saostus-pH:ssa käsitellyn veden sameus on reilusti alle 1 FTU. Metallipitoisuudet Finnferillä käsitellyssä vedessä ylittävät moninkertaisesti  $50 \mu\text{g/l}$  raja-arvon sekä raudan että alumiinin kohdalla.

## 5.2 Saavutettujen puhdistustulosten arviointi

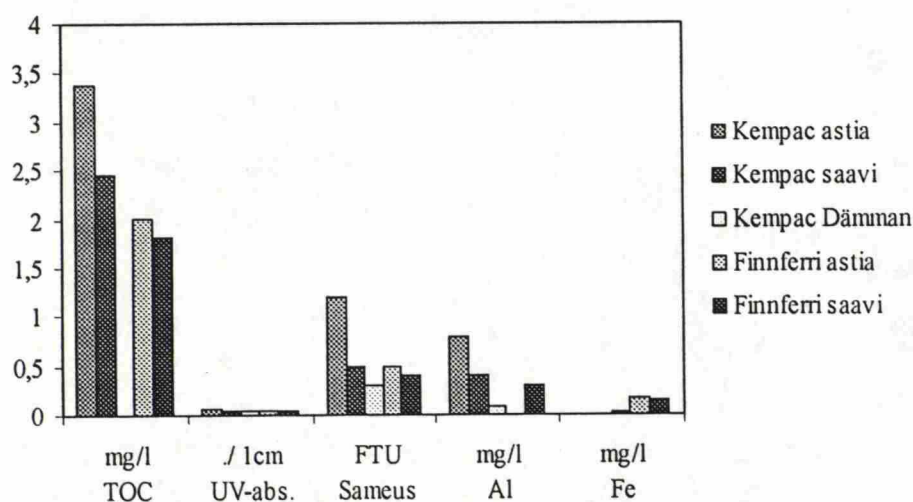
### 5.2.1 Yleiset huomiot puhdistustuloksista

Tutkimuksessa saatujen veden kalvon tukkeuttamispotentiaalia kuvaavien MFI- ja SDI-arvojen perusteella saostamalla Kempac 20:llä päästään kalvosuodatuksen kannalta parempaan syöttöveden laatuun kuin Finnferillä saostamalla. Tutkimuksessa saadut pienimmät veden MFI- ja SDI-arvot ( $\text{MFI}=2,1 \text{ s/l}^2$  ja  $\text{SDI}=5,5$ ) saatiin Kempac 20:llä saostetulla vedellä kemikaaliannoksella  $111 \text{ mg/l}$  saostus-pH:ssa 6,6. Finnferillä saavutetut parhaat MFI- ja SDI-arvot ( $\text{MFI}=3,7 \text{ s/l}^2$  ja  $\text{SDI}=10,5$ ) saatiin niin ikään samassa kokeessa kemikaaliannoksella  $91 \text{ mg/l}$ :ssa saostus-pH:ssa 5,0. Kokeiden tuloksista ei voida laskea merkityksellisiä keskiarvoja, koska kemikaaliannos tai saostus-pH muuttuvat kokeesta toiseen, mutta kokonaisuutena, ja parhaimman puhdistustuloksen suhteen Kempac 20:llä saostettujen vesien MFI- ja SDI-arvot ovat alhaisempia kuin Finnferillä saostettujen vesien.

Orgaanisen aineksen pitoisuuden perusteella Finnferillä voidaan optimaalisissa olosuhteissa saavuttaa parempi puhdistustulos kuin Kempac 20:llä sekä astia- että saavikokeiden perusteella. Näyttäisi siis siltä, että veden orgaanisen aineksen pitoisuus ei korreloi veden MFI- ja SDI-arvojen kanssa. Aihetta on tarkasteltu lähemmin kappaleessa 5.4.

Chellam et. al:in (1997) tutkimuksessa alumiinilla saostetun pintaveden SDI:n keskiarvo oli 5,2 ja MFI:n keskiarvo  $5 \cdot 10^{-5}$  s/ml<sup>2</sup> ja Reissin ja Taylorin (1995) tutkimuksessa alumiinilla saostetun syöttöveden SDI-arvon keskiarvo oli 17 ja MFI:n keskiarvo 593 s/l<sup>2</sup>. Tämän tutkimuksen tuloksista ei voi laskea keskiarvoja, esikäsitellyn veden eroista johtuen, mutta karkeasti voidaan sanoa, että saadut MFI- ja SDI-arvot asettuvat edellä mainittujen tulosten välille. Eri kokeissa saatujen MFI-arvojen suuruusluokkien erot ovat huomattavia. Tämä johtuu MFI-määrittelyn herkkyydestä havaita erot kalvosuodatettujen vesien kalvolla aiheuttamassa resistanssissa.

Vertaamalla kuvassa 33 esitettyjä astia- ja saavikokeiden puhdistustuloksia Kempac 20:n ja Finnferriin osalta havaitaan, että saavikokeissa optimaalisella kemikaaliannoksella ihanteellisessa saostus-pH:ssa suoritetuissa kokeissa päästään astiakokeita parempaan tulokseen. Taulukkoon poimitut puhdistustulokset eivät ole samoilla kemikaaliannoksilla suoritetuista kokeista, vaan lähimpänä kummankin koevaiheen orgaanisen aineksen poiston ja jäännösmetallipitoisuuden optimaalista saostustilannetta suoritetuista kokeista. Verrattavien kokeiden valinta suoritettiin edellä mainituin perustein, koska raakaveden laatu ei ollut sama astia- ja saavimittakaavan kokeissa, joten samat kemikaaliannokset eivät anna parasta puhdistustulosta kummassakin vaiheessa. Ero puhdistustuloksissa saattaa johtua astia- ja saavikokeiden saostusolosuhteiden erosta tai hiekkasuodattimen paremmasta flokin poistotehosta verrattuna paperisuodattimeen.



Kuva 33 Astia- ja saavikokeissa eri kemikaaleilla optimaalisissa olosuhteissa saatu käsitellyn veden laatu sekä Dämnanin vesilaitoksen keskimääräinen käsitellyn veden laatu



Siirryttäessä edelleen saavimittakaavan kemiallisesta saostuksesta laitosmittakaavan prosessiin puhdistustulos paranee kuvan 33 mukaan edelleen. Voidaankin olettaa, että kemiallisella saostuksella saavutetaan MFI:n ja SDI:n kannaltakin parempi puhdistustulos laitosmittakaavan prosessilla kuin saavimittakaavan astiakokeissa. Nilson (1990) havaitsi tutkimuksissaan, että korkeita alumiinipitoisuuksia sisältävien vesien alumiinipitoisuus saatiin alumiinisuola-saostuksella alle 50 µg:an litrassa. Verrattuna tässä tutkimuksessa saavutettuihin jäännösalmiunipitoisuuksiin Nilsonin reduktiot ovat huomattavan suuria, joten todennäköisesti paremmin optimoiduissa saostusolosuhteissa tämänkin kokeen puhdistustulokset olisivat olleet alumiinin reduktion ja todennäköisesti muidenkin aineiden reduktion suhteen parempia. Täytyy kuitenkin muistaa, että tässä tutkimuksessa saostus suoritettiin erittäin alhaisessa lämpötilassa, mikä alentaa saavutettua puhdistustulosta huomattavasti. Luonnollisesti oletukset laitosmittakaavan prosessilla saavutettavista paremmista puhdistustuloksista vaativat tuekseen vähintään pilot-mittakaavan kokeet, joissa kemiallinen saostusprosessi edeltää kalvosuodatusta.

### 5.2.2 Saostuskemikaaliannoksen vaikutus puhdistustulokseen

Kemikaaliannoksen optimiarvo riippuu käsiteltävän veden laadusta, joten kemikaaliannoksia ei voida verrata suoraan toisiin, eri vesillä tehtyihin tutkimuksiin. Raakaveden laatu vaihtelee luonnollisesti myös samassa vesilähteessä vuodenaikojen ja sääolojen mukaan, joten eri ajankohtina samankin vesilähteen raakaveden optimaalisen saostuksen kemikaalitarve voi vaihdella. Tutkimuksen tuloksena annetut saostuskemikaalien optimiannokset ovat voimassa Dämmanin raakavedellä, kun sen laatu on tutkimusajankohtaa vastaava. Raakaveden laatu-vaihtelujen vaikutusta tuloksiin on arvioitu lähemmin kappaleessa 5.5.3.

Yleensä saostuskemikaalin optimiannos vaihtelee myös poistettavan tekijän suhteen: Orgaanisen aineksen poiston suhteen saostuskemikaaliannoksen kasvattaminen parantaa puhdistustulosta jyrkästi tiettyyn rajaan asti, ja tämän jälkeen orgaanisen aineksen pitoisuus käsiteltyssä vedessä pienenee hyvin hitaasti kemikaaliannoksen kasvaessa. Orgaanisen aineksen poiston suhteen optimaalinen kemikaaliannos on se jolla päästään hyvään puhdistustulokseen mahdollisimman pienellä kemikaaliannoksella. Metallijäämän suhteen saostus-

kemikaaliannoksen kasvattaminen niin ikään parantaa puhdistustulosta tiettyyn rajaan asti, mutta tämän jälkeen pitoisuus alkaa jälleen nousta. Metallijäämän suhteen paras kemikaaliannos on luonnollisesti se, jolla jäännöspitoisuus on kaikkein pienin. Yhdistämällä päämäärät sekä orgaanisen aineksen poiston että metallijäämän suhteen optimaalisesta kemikaaliannoksesta, löydetään kemikaaliannos, jolla saadaan kokonaisuutena paras puhdistustulos. Perinteisten minimoitavien veden laatuarvojen lisäksi voidaan kemiallisen saostuksen optimoinnissa käyttää myös muita optimoitavia parametrejä, kuten esimerkiksi tässä tutkimuksessa veden MFI-arvoa. Kirjallisuudesta ei löydy tietoja veden MFI-pitoisuuden käyttäytymisestä kemikaaliannoksen lisäyksen suhteen, mutta voidaan olettaa, että se muuttuu veden puhdistustuloksen lisäksi myös saostuksessa muodostuneiden partikkeleiden koon mukaan.

Kalvojen tukkeutumispotentiaalin perusteella arvioituna Kempac 20:n optimaalinen kemikaaliannos alkaa hieman alhaisemmilla pitoisuuksilla kuin orgaanisen aineksen poiston tai alumiinin jäännöspitoisuuden suhteen, mutta muuten optimaalinen kemikaaliannos näyttäisi asettuvan samoihin arvoihin kuin perinteisesti tarkasteltunakin. Finnferrin kohdalla veden MFI-arvon perusteella arvioitu optimaalinen kemikaaliannos on todennäköisesti huomattavasti korkeampi kuin orgaanisen aineksen poistuman tai jäännösrautapitoisuuden suhteen tarkasteltuna. Tutkittujen kemikaalien eri kriteereiden suhteen optimaaliset kemikaaliannokset on esitetty taulukossa 31.

Astia- ja saavikokeiden perusteella orgaanisen aineksen poiston ja jäännösmetallipitoisuuden suhteen optimaalinen Kempac 20-annos on 10-40 mg/l:ssa suurempi kuin Dämmanin vesilaitoksella samana ajankohtana käytetty annostus. Tämä ilmenee taulukosta 31, jossa on esitetty myös Kempac 20:n ja Finnferrin eri optimointikriteerien suhteen määrättyt kemikaaliannokset. Laitosmittakaavan prosessin toiminta on kokonaisuudessaan optimoitu paremmin kuin astiakokeiden prosessi, mikä selittää astiakokeita alhaisemmilla kemikaaliannoksilla saavutetun hyvän puhdistustuloksen. Astiakokeissa Dämmanin vesilaitoksella käytetyn suuruisella Kempac 20-annoksella puhdistustulos oli jäännösalumiinin osalta moninkertainen verrattuna 12 mg/l suuremmalla kemikaaliannoksella samassa, lähes optimaalisessa saostus-pH:ssa suoritettuun kokeeseen. Orgaanisen aineksen poiston suhteen ero kemikaaliannosten suhteen ei ollut yhtä merkittävä.



Taulukko 31 Astia- ja saavikokeiden perusteella optimaaliset saostuskemikaaliannokset eri optimointikriteerien mukaan sekä Dämmanin vesilaitoksella käytetyt Kempac 20-annokset

	MFI	SDI	Orgaaninen aines	Jäännös- metalli	Orgaaninen + metalli
Kempac 20					
Astia 30.9.98			> 86	111	85-110
Dämman 28.9.98 <sup>1)</sup>					72
Saavi 12.11.98	> 93	> 93	> 99	> 99	100-115
Dämman 6.11.98 <sup>1)</sup>					71
Finnferri					
Astia			> 76	> 76	75-95
Saavi	91	x	> 76	> 76	75-90

1) Espoon vesi- ja viemärlaitos 1998

Saavikokeissa tutkittu Finnferriin kemikaaliannosalue jää melko suppeaksi. Orgaanisen aineksen poiston ja jäännösmetallipitoisuuden suhteen optimaalinen annos löytyy tuloksista selvästi, mutta MFI- ja SDI-arvot näyttäisivät laskevan kemikaaliannoksen kasvaessa, joten olisi ollut aiheellista suorittaa Finnferri-annoskoe, ainakin yhtä pykälää suuremmalla kemikaaliannoksella.

### 5.2.3 Saostus-pH:n vaikutus puhdistustuloksiin

Käsitellyn veden MFI:n tai SDI:n riippuvuutta saostus-pH:sta ei voida arvioida saavikokeiden tulosten perusteella kummankaan käytetyn saostuskemikaalin suhteen. Kempac 20:n kohdalla kokeiltu pH-alue oli liian suppea ja Finnferriin kohdalla MFI:n ja SDI:n arvot eivät muutu johdonmukaisesti pH-muutoksen mukaan. Taulukosta 21 voidaan todeta, että samoilla kemikaaliannoksilla, lähes samoissa saostus-pH:issa suoritettujen saostuskokeiden tuoteveden sameus, UV-absorbanssi ja TOC-pitoisuus ovat rinnakkaisissa kokeissa määritystarkkuuden rajoissa yhtä suuret. Käsitellyn veden alumiinipitoisuus ja MFI- ja SDI-arvot puolestaan vaihtelevat huomattavasti lähes samoista saostusolosuhteista huolimatta. Pienimmillä alumiinipitoisuuksilla saadaan myös pienimmät MFI- ja SDI-arvot, mutta havaintojen suhteellinen suuruusjärjestys ei vastaa toisiaan.

Kempac 20:lle astiakokeissa saadut eri kriteereiden mukaan optimaaliset saostus-pH:t vastaavat hyvin kirjallisuudessa alumiinipohjaisille saostuskemikaaleille esitettyjä pH-arvoja.



Saavikokeiden pH-alue oli niin suppea, että sen perusteella ei voida tehdä päätelmiä saostus-pH:n optimeista. Finnferrin kohdalla saavikokeiden perusteella eri optimointikriteereille saadut saostus-pH-alueet vastaavat hyvin kirjallisuudessa esitettyjä, sekä Pyrhösen (1998, s 110) tutkimuksessaan havaitsemia arvoja. Astiakokeiden kohdalla Finnferrin orgaanisen aineksen poiston ja jäännösmetallipitoisuuden suhteen optimaaliset saostus-pH:t ovat päinvastoin kuin saavikokeissa, kirjallisuudessa ja Pyrhösen (1998, s 110) tutkimuksissa esitetyt arvot. Astia- ja saavikokeiden sekä kirjallisuuden perusteella eri saostuskemikaaleille optimaaliset saostus-pH:t eri optimointikriteerien mukaan on esitetty taulukossa 32.

Taulukko 32 Astia- ja saavikokeiden sekä kirjallisuuden perusteella optimaaliset saostus-pH:t eri optimointikriteerien mukaan

	Orgaaninen aines	Jäännösmetalli
Kempac 20		
Astia	5,8-6,1	> 6,1
Saavi		
Kirjallisuus <sup>1)</sup>	5,0-6,0	6,5-8,5
Finnferri		
Astia	5,0-5,5	4,3-5,0
Saavi	4,5-5,3	5,0-5,4
Kirjallisuus <sup>1)</sup>	4,0-5,0	5,0-6,0

1) Amiratharajah ja O'melia 1990, s. 309

### 5.3 MFI- ja SDI-arvojen välinen korrelaatio

Luvuissa 2.1.3 ja 3.3.4 on tarkasteltu MFI:n ja SDI:n välisiä yhtäläisyyksiä ja eroja lähemmin sekä kokeiden suorituksen että arvojen teoreettisen perustan kannalta. Kokeet suoritetaan samalla laitteistolla ja tässä tutkimuksessa jopa yhtäaikaan, joten oletettavaa on, että arvot korreloivat keskenään. Toisaalta määritysten kuvaama kalvosuodattumisen vaihe voi olla eri, jolloin perusteita MFI- ja SDI-arvojen korrelaatiolle ei ole. MFI-arvo liittyy kalvosuodatuksen tasaiseen vaiheeseen, jossa suodattimen ja sille kertyneen partikkelikakun resistanssi kasvaa tasaisesti partikkelikakun tilavuuden kasvamisen mukaan. SDI-määrittelyn koeajan lopulla mitattava suodattumisaika voidaan puolestaan mitata missä tahansa suodattumisen vaiheessa.

Taulukossa 24 esitetyn tilastollisen tarkastelun perusteella MFI:n ja SDI:n välillä on merkittävä lineaarinen korrelaatio molemmilla tutkimuksen havaintojoukoilla. Kuvasta 27

kuitenkin nähdään, että eri havaintojoukkoihin sovitettujen lineaaristen regressiosuorien yhtälöt poikkeavat huomattavasti toisistaan. Tämän perusteella voidaan olettaa, että MFI:n ja SDI:n välinen yhteys riippuu käsiteltävästä vedestä, eikä ole yleisesti määriteltävissä.

MFI- ja SDI-arvojen välistä korrelaatiota tukevat Reissin ja Taylorin (1995) havainnot. He löysivät tutkimuksissaan korrelaation mikrosuodatetun veden SDI- ja MFI-arvojen väliltä. Alumiinisulfaattilla saostetun, aktiivihiilisuodatetun ja raakaveden SDI- ja MFI-arvojen keskinäistä korrelaatiota ei voitu havainnoida, koska vesien SDI-arvot ylittivät pääsääntöisesti SDI-määrittelyn ylärajan.

#### 5.4 MFI:n ja SDI:n korrelaatio veden laadun kanssa

Verrattaessa kuvissa 19-26 samoissa koesarjoissa saatuja veden MFI- ja SDI-arvojen sekä veden perinteisten laatuarvojen kemikaaliannoksen tai saostus-pH:n suhteen esitettyjä kuvaajia toisiinsa havaitaan, että eräissä tapauksissa kuvaajat ovat toistensa muotoiset. Tällainen havainto voidaan tehdä esimerkiksi Kempac 20:n kohdalla kuvissa 19 ja 20 SDI:n ja sameuden ja orgaanisen aineksen pitoisuuksien välillä. Finnferrin kohdalla ilmiö voidaan havaita vielä selvemmin kuvista 25 ja 26: MFI:n ja SDI:n kuvaajat ovat saman muotoisia veden alumiini- ja TOC-pitoisuuden kuvaajien kanssa. Näiden havaintojen perusteella voitaisiin siis olettaa, että MFI- ja SDI-arvojen ja veden laatuparametrien välillä on korrelaatio.

Kappaleen 4.2.3 tilastollisin menetelmin suoritettu tarkastelu osoittaa, että tutkittujen veden laatuparametrien ja MFI- ja SDI-arvojen välisen korrelaation havaitseminen tutkimusaineistosta on vaikeaa. Syy tähän on kalvon tukkeutumiseen vaikuttavat monimutkaiset mekanismit ja vedessä olevien aineiden yhteisvaikutus, jota ei pystytä yhdellä laatuparametrillä kuvaamaan.

Tilastollisessa tarkastelussa tutkimuksen havainnot on jaettu kahdeksi havaintojoukoksi. Jos korrelaatio MFI:n tai SDI:n ja veden jonkun laatuparametrin välillä löytyisi kummallakin saostuskemikaalilla käsiteltyjen vesien suhteen saman muotoisilla lineaarisilla regressioyhtälöillä voitaisiin olettaa, että korrelaatio on yleinen. Kalvojen tukkeutumiseen



osallistuvien aineiden moninaisuudesta ja keskinäisestä vuorovaikutuksesta johtuen tällaista yleistä korrelaatiota tuskin on olemassa. Jos sekä Kempac 20:llä että Finnferrillä käsiteltyjen vesien MFI- tai SDI-arvot korreloivat itsenäisinä havaintojoukkoina erimuotoisilla yhtälöillä kuvattavan korrelaation mukaan jonkin veden laatuparametrin kanssa, voidaan olettaa, että korrelaatio on vesispesifinen. Taulukoita 25-29 ja kuvia 28-32 tarkastelemalla nähdään, että minkään veden laatuparametrin kohdalla ei voida havaita kumpaakaan edellä kuvattua tilannetta. Kun veden perinteisen laatuparametrin ja MFI- tai SDI-arvon välillä voidaan havaita tilastollisin perustein korrelaatio, korrelaatiota ei voida havaita johdonmukaisesti molempien havaintojoukkojen kohdalla.

Aiemmissa tutkimuksissa on havaittu sameuden korreloivan huonosti yleisesti veden SDI-arvon kanssa. Toisaalta on myös havaittu, että sameus korreloi hyvin tietyn veden SDI-arvon kanssa. SDI:n ja sameuden välinen korrelaatio on siis vesispesifinen. Tämä on seurausta vesien sisältämien tukkeuttavien aineiden moninaisuudesta ja pitoisuuksien vaihtelusta. (Eisenberg ja Middlebrooks 1986) Tämän tutkimuksen tulosten perusteella ei voida havaita vesispesifistä korrelaatiota veden SDI-arvon ja sameuden välillä

Tutkimuksen tuloksiin perustuvat TOC-pitoisuuden ja SDI-arvojen väliset korrelaatiokertoimet ovat Kempac-havaintojoukon kohdalla negatiivisia eli TOC-pitoisuuden noustessa veden SDI-arvon pitäisi laskea. Tämä voidaan havaita selvästi kuvasta 28. Todellisuudessa tämä havainto tuskin pitää paikkaansa, vaan MFI- ja SDI-määritysten epätarkkuudet todennäköisesti selittävät virheen. Toisaalta myös orgaanisen aineksen partikkelikoko ja esiintymismuoto, joita TOC-analyysillä ei pystytä havainnoimaan vaikuttavat orgaanisen aineksen aiheuttamaan kalvojen tukkeutumiseen. Toisissa runsaasti orgaanista ainesta sisältävissä näytteissä orgaanisen aineksen muoto saattaa olla sellainen, että se tukkeuttaa kalvoja vähemmän kuin toisessa, kokonaisuudessaan vähemmän orgaanista ainesta sisältävässä näytteessä. Tutkimustuloksissa esiintyy veden kalvontukkeuttamis-potentiaalin ja veden ainespitoisuuden välillä epäjohdonmukaisia korrelaatioita myös sameuden ja rautapitoisuuden suhteen, kuten kuvista 30 ja 32 voidaan havaita.



## 5.5 Mahdollisia virhelähteitä

### 5.5.1 MFI:n ja SDI:n määrittäminen

MFI:n ja SDI:n määrittämiseen liittyi ongelmia näyteveden lämpötilannousuun sekä SDI:n näyttemäärään ja määrittämisajkaan liittyen. Tutkimuksessa käytetty SDI:n määrittämisajaksi oli joko 5 tai 10 minuuttia kalvon tukkeutumisenopeudesta riippuen. Kokeiden suorituksessa MFI-määrittäminen oli ensisijainen tavoite, joten  $\%P_{30}$  arvon tarkka havainnoiminen oli koetta suorittaessa mahdotonta. Yleensä suodatuskoe lopetettiin kun havaittiin, että MFI-arvon määrittämiseen vaadittava tiivistymätön kakkusuodatusvaihe oli ohi ja suodattuvan veden määrä selvästi vähentynyt. Muutamissa kokeissa edellä mainittu koeaika oli liian lyhyt SDI-arvon standardin mukaiseen määrittämiseen. Näiden näytteiden kohdalla SDI-arvo on määritetty liian lyhyellä määrittämisajalla, joka puolestaan aiheuttaa SDI-arvojen nousua todellisesta arvosta. Nämä todennäköisesti liian korkeat SDI-arvot on merkitty tulostaulukoihin.

Liitteessä 1 on MFI- ja SDI-arvojen määrittämistiedot kahdesta rinnakkaisesta määrittämisestä. Taulukosta havaitaan, että rinnakkaisten kokeiden MFI-arvot eroavat huomattavasti toisistaan. Kokeen suorituksessa ei kuitenkaan tapahtunut mitään jonka olisi voinut olettaa vaikuttavan tuloksiin, joten kaikki tulokset huomioitiin keskiarvon laskennassa. Monessa rinnakkaismäärittämisessä tapahtui MFI:n kohdalla sama ilmiö, eikä sille löydy muuta selitystä kuin veden lämpötilan vaikutus ja havaitsemattomat virheet kokeen suorituksessa. MFI-arvon laskennassa käytettävä lämpötilan korjaus perustuu lämpötilan muutoksen aiheuttamaan veden viskositeetin muutokseen, joka ei ole ainoa ja riittävä tekijä lämpötilamuutoksen suodattamiseen aiheuttaman vaikutuksen kuvaamisessa. SDI:n kohdalla ero rinnakkaisten arvojen välillä oli suurimmillaan 1,8 yksikköä ja suurimmassa osassa määrittämisistä alle yksikön.

### 5.5.2 pH:n säädön vaikeus

Saostuskemikaaliannoksen optimointikokeiden tulostaulukoista havaitaan, että saostus-pH:ta ei aina onnistuttu pitämään vakiona. Jos kokeen saostus-pH eroaa huomattavasti muista kokeista ja se on aiheuttanut selvän poikkeaman veden laatuun, tämä tulos on jätetty huomioimatta tuloksia tarkasteltaessa. Yleensä puhdistustulos poikkeaa huomattavasti rinnakkaisten kokeiden tuloksista, jos sen saostus-pH on selvästi lähempänä tai kauempana saostuskemikaalin optimaalisesta saostus-pH:sta kuin verrattavissa kokeissa.

Kempac 20:n saavikokeiden saostus-pH:n optimointivaiheessa pH:n säädön vaikeus tuli selvästi esille. Titrauskokeilla määritetyillä etualkaliannoksilla saavutettu saostus-pH oli rinnakkaisissa kokeissa lähes sama, vaikka titrauskokeiden perusteella saostus-pH:n olisi pitänyt vaihdella välillä 6,2-6,8. Titrauskokeissa pH-arvoa 6,2 alhaisemmissa pH:issa ei syntynyt flokkia, joten tämä valittiin saavikokeiden alhaisimmaksi tavoitteelliseksi saostus-pH:ksi. Saavikokeiden vaatiman suuren vesimäärän vuoksi kokeita ei keskeytetty kuten astiakoevaiheessa, jos saostus-pH ei sattunut optimaaliseen kohtaan.

### 5.5.3 Raakavesiotosten laatu ja säilytyksen vaikutus

Raakavesiotosten analyysituloksista taulukossa 2 nähdään, että otosten laadun vaihtelu tutkimuksen aikana on orgaanisen aineksen kohdalla vähäistä, mutta sameus sekä rauta- ja alumiinipitoisuus vaihtelivat reilusti. Vaihtelu selittyy sääolojen pintaveden laatuun vaikuttavilla tekijöillä.

Tulosten yhteydessä eri päivinä saman muuttujan optimoimiseksi suoritettut koesarjat on esitetty kuvissa eri merkein. Näin on menetelty koska raakaveden laadun vaihtelu eri päivinä vaikuttaa luonnollisesti myös käsitellyn veden laatuun. Esittämällä eri päivien koesarjat omina käyrinään, kuvista on helpompi havaita raakaveden laadusta aiheutuva käsitellyn veden laadun muutos. Kemikaaliannoksen optimointikokeissa ja vastaavasti pH:n säätökokeissa käytettyjen raakavesiotosten laatu vastaa hyvin toisiaan, joten eri päivinä suoritettujen sarjojen verrattavuus on käsitellyn vedenlaadun suhteen hyvä.

Raakavesiotosta säilytettiin ilmastoidussa koehuoneessa +2°C:n lämpötilassa ennen kokeiden suoritusta pääsääntöisesti 1-2 vuorokautta. Kerran säilytysaika venyi 4:än ja kerran 7:än vuorokauteen. Näissä tapauksissa säilytetystä raakavesiotoksesta tehtiin samat määritykset kuin tuoreesta raakavesiotoksesta. Verrattaessa tuoreen ja varastoidun veden analyysituloksia havaittiin, että varastointi ei merkittävästi muuta veden laatua, joten myös pitempään varastoidulla raakavedellä suoritettuja kokeita voidaan pitää luotettavina.

Astia- ja saavikokeiden aloitusajankohdan välillä oli lähes kahden kuukauden ero, joten veden laatu ehti muuttua niiden välillä. Suurin muutos oli veden sameuden ja rauta- ja alumiinipitoisuuksien kasvu. Veden orgaanisen aineksen pitoisuus ei puolestaan muuttunut paljon astia- ja saavikokeiden ajankohtien välillä. Myös pintaveden lämpötila muuttui koejakson aikana, mutta sen vaikutukset tuloksiin ovat hyvin pieniä, sillä kokeet suoritettiin jäähdytetyllä, vakiolämpöisellä vedellä. Veden laadun muutos muutti todennäköisesti hieman myös optimaalisia saostuskemikaaliannoksia siirryttäessä astiakokeista saavikokeisiin. Muutos oli kuitenkin niin pieni, että astiakokeissa löydetty saostuskemikaalin optimiannos oli saavikokeissa lähes oikea.

## 6. JOHTOPÄÄTÖKSET

Tutkimuksen tulokset tukevat aiempien tutkimusten havaintoja siitä, että kemiallinen saostus soveltuu nanosuodatuksen esikäsittelyksi, mutta saostetun veden ominaisuudet eivät ole parhaat mahdolliset nanosuodatuskalvon taloudellisen toiminnan kannalta. Määritettyjen MFI-arvojen perusteella sekä Kempac 20:llä että Finnferrillä saostetun Dämmanin raakaveden laatu on parhaimmillaan nanosuodatuksen soveltuva. SDI:n perusteella kummallakaan kemikaalilla käsitelty vesi ei sovellu hyvin nanosuodatuksen. Sameuden perusteella kemiallisesti saostamalla saadaan tuotettua nanosuodatuksen soveltuvaa vettä. Saavutettuja puhdistustuloksia arvioitaessa voidaan olettaa, että ne paranevat siirryttäessä astiakokeista paremmin optimoituun pilot- tai laitosmittakaavan kemialliseen saostukseen. Tällöin todennäköisesti myös käsitellyn veden soveltuvuus nanosuodatuksen syöttövedeksi paranee.

Nanosuodatuksen johdettavan veden kalvojen tukkeuttamispotentiaali riippuu paitsi veden sisältämien ainesten pitoisuuksista, myös vedessä olevien partikkeleiden koosta ja



varauksesta. Perinteisesti kemiallisen saostuksen optimoinnissa on keskitytty lähinnä reduktioprosenttien tarkkailuun, joten kemiallisen saostusprosessin sovittaminen nanosuodatuksen esikäsittelyksi vaatii uutta lähestymistapaa ja uusia menetelmiä saostusprosessin optimoimiseksi. Esimerkiksi kemikaaliannostuksen optimointi saostetun veden partikkelikoon perusteella saattaisi johtaa nanosuodatuksen kannalta toivottavaan syöttöveden laatuun.

Kempac 20:llä saostetun raakaveden MFI- ja SDI-arvot ovat sekä kokonaisuutena, että parhaan tuloksen kohdalla parempia kuin Finnferrillä saostetun raakaveden arvot. Tämän perusteella suosittelen Kempac 20:tä nanosuodatusta edeltävän kemiallisen saostuksen saostuskemikaaliksi Dämmaanin pintavesilaitokselle. Perinteisten vedenpuhdistuksen laatukriteereiden perusteella Finnferrillä saostettu vesi on kuitenkin puhtaampaa kuin Kempac 20:llä saostettu. Veden kalvon tukkeuttamispotentiaali onkin monien vedessä olevien aineiden yhteisvaikutusten summa, joten sitä ei voida arvioida luotettavasti perinteisesti käytettyjen veden laatukriteereiden kuten TOC:n, sameuden tai jäännösmetallipitoisuuden suhteen.

Tutkimustulosten perusteella ei voida tehdä yksiselitteisiä johtopäätöksiä nanosuodatusta edeltävän kemiallisen saostuksen optimaalisista kemikaaliannoksista tai saostus-pH:ista.

MFI:n tai SDI:n korrelaatiota tutkittujen veden laatuparametrien, sameuden, TOC:n, UV-absorbanssin tai alumiini- ja rautapitoisuuden kanssa ei voitu tutkimuksen havaintojen perusteella löytää. Veden MFI- ja SDI-arvot sen sijaan korreloivat tutkimuksen havaintojoukolle tehdyn tilastollisen tarkastelun perusteella keskenään.

## 7. SUOSITUKSET

Varmuuden saamiseksi kemiallisen saostuksen soveltuvuudesta nanosuodatuksen esikäsittelyksi tarvitaan pilot-mittakaavan kokeita, joissa saostusprosessiin on kytketty nanosuodatuspilotti. Vain tällä tavalla voidaan varmistua yhdistelmän toimivuudesta käytännössä.

Pilot-mittakaavan saostuskokeita olisi hyvä suorittaa mahdollisimman laajalla kemikaaliannosalueella, jopa taloudellisesti tarkasteltuna liian isoilla kemikaaliannoksilla, jotta voidaan varmistua nanosuodatukselle sopivasta annostuksesta. Kemikaaliannostuksen variaation lisäksi myös saostus-pH:n ja sekoitusolosuhteiden vaihtelun vaikutusta nanosuodatuksen johdettavan kemiallisesti käsitellyn veden kalvojen tukkeuttamispotentiaaliin pitäisi tutkia. Nanosuodatuksen vaatimukset kemiallisen saostuksen optimoinnille poikkeavat huomattavasti perinteisen käsittelyn vaatimuksista, joten innovatiivisia kokeiluja kaivataan parhaan prosessiyhdistelmän löytämiseksi. Myös suodatuskalvon ominaisuudet vaikuttavat huomattavasti syöttöveden laatuvaatimukseen, joten eri tyyppisten nanosuodatuskalvojen esikäsittelyn tavoitteet saattavat nekin erota toisistaan.

Tutkimustuloksista havaitaan, että veden MFI- ja SDI-arvot eivät korreloi veden orgaanisen aineksen pitoisuuden, sameuden tai rauta- tai alumiinipitoisuuksien kanssa. Tämän havainnon valossa astiakoevaiheen jälkeinen oletus eri kemikaalien puhdistustulosten keskinäisen paremmuusjärjestyksen olemisesta kalvojen tukkeutumisen kannalta sama kuin astiakokeissa ei pidä paikkaansa. Parhaan mahdollisen saostuskemikaalin löytämiseksi myös muilla kemikaaleilla kuin Kempac 20:llä ja Finnferrillä saostettua vettä pitäisi arvioida MFI:n ja SDI:n perusteella.

MFI- ja SDI-arvojen käyttö veden laadun arvioinnissa nanosuodatusta varten vaatii lisää tutkimusta ollakseen luotettava. MFI- ja SDI-arvojen määrittämisessä käytettävän laitteiston toiminta eroaa niin kalvon, veden virtauksen kuin käytettävän paineenkin puolesta huomattavasti nanosuodatusprosessista, joten arvojen ja nanosuodatuskalvojen tukkeutumisen välinen korrelaatio ei ole itsestään selvä. Nanosuodatuspilotin toiminnan tarkkailun kanssa rinnakkain suoritettavat nanosuodatusprosessin syöttöveden MFI- ja SDI-määritykset ovat välttämättömiä kalvojen tukkeutumisen ja MFI- ja SDI-arvojen välisen korrelaation selvittämisessä.

## LÄHDELUETTELO

Allgeier S. C., Summers R. S. 1995. Evaluating NF for DBP control with the RBSMT. Journal of American Water Works Association, vol 87, nro 3, s. 87-99.

Amirtharajah A, O'Melia C. R. 1990. Coagulation Processes: Destabilation, Mixing and Flocculation. Teoksessa: Pontius F. W. Water Quality and Treatment. 4. painos, USA, McGraw-Hill, s. 269-365.

ASTM D 4189-95. 1997. Standard Test Method for Silt Density Index (SDI) of Water. American Society for Testing and Methods. 3 s.

AWWA Membrane Technology Research Committee. 1992. Journal of American Water Works Association, vol 84, nro 1, s. 59-67.

Berger M. 1985. Flokkauksen anatomia. Espoo, Teknillinen korkeakoulu, Julkaisu 36. 75 s.

Chellam S. et al. 1997. Effect of pretreatment on surface water nanofiltration. Journal of American Water Works Association, vol 89, nro 10, s. 77-89.

Chowdhury Z. K. et al. 1993. Incorporation of Submicron Colloids into larger Floc in Water Treatment. Journal of Environmental Engineering, vol 119, nro 1, s. 192-199.

DiGiano et. al. 1993. Nanofiltration by Natural Organic Matter and Role of Particles in Flux Enhancement. Proceedings 1993 AWWA Membrane Technology Conference. Baltimore, Md. August 1-4, 1993. s.273-291.

Dolejs P. 1992. Effects of Temperature, pH and Mixing on Water Treatment. Teoksessa: Klute R., Hahn H. H. (toim). Chemical Water and Wastewater Treatment II. Berlin, Springer-Verlag. s. 65-77.

Dow 1998. Filmtec tuotekatalogi, Dow Chemicals 1997.



Ebrahim et al. 1995. Conventional pretreatment system for Doha Reverse Osmosis Plant: Technical and economic assessment. *Desalination*, vol 102, s. 179-187.

Edzwald J. K. 1993. Coagulation in Drinking Water Treatment: Particles, Organics and Coagulants. *Water Science Technology*, vol 27, nro 11, s. 21-35.

Eisenberg T. N., Middlebrooks E. J. 1986. Reverse Osmosis Treatment of Drinking Water. Stoneham, MA, USA, Butterworth Publishers. 271 s.

Espoon vesi- ja viemärilaitos 1997. Dämmanin vesilaitos vuosiyltteenveto 1997. Tutkimusyksikkö/Vesilaboratorio, Dämman. Suomi, Espoo.

Espoon vesi- ja viemärilaitos 1998. Dämmanin vesilaitos, Kempac 20 annostus syksyllä 1998. Faksi.

Haarhoff J., Cleasby J. L. Comparing Aluminium and Iron Coagulants for In-line Filtration of Cold Water. *Journal of American Water Works Association*, vol 80, nro 4, s. 169-175.

Hanson A. T., Cleasby J. L. 1990. The Effects of Temperature on Turbulent Flocculation: Fluid Dynamics and Chemistry. *Journal of American Water Works Association*, vol 82, nro 11, s. 56-73.

Härmä V. 1998. Nanosuodatus talousveden laadun parantajana suomalaisilla pintavesilaitoksilla. Lisensiaattityö. Teknillinen korkeakoulu. Espoo. 133 s.

Jacangelo J. G. et al. 1995. Selected processes for removing NOM: an overview. *Journal of American Water Works Association*, vol 87, nro 1, s. 64-77.

Kang L-S., Cleasby J. L. 1995. Temperature Effects on Flocculation Kinetics Using Fe(III) Coagulant. *Journal of Environmental Engineering*, vol 121, nro 12, s. 893-901.

Kasper D. R. 1993. Pre- and Posttreatment Processes for Membrane Water Treatment Systems. Proceedings 1993 AWWA Membrane Technology Conference. Baltimore, Md. August 1-4, 1993. s.105-138.

Kemira Chemicals Oy, Kemwater. 1994. Tuotetiedote.

Kemira Chemicals Oy, Kemwater. 1998. Saostuskemikaalien koostumuksen määrittystulokset. Oulun tutkimuskeskus, Oulu, Suomi.

Koros W. J. et al. 1996. Terminology for Membranes and Membrane Processes. Journal of Membrane Science, vol 120, s. 149-159.

Lahoussine-Turcaud V. et al. 1990 a. Coagulation Pretreatment for Ultrafiltration of a Surface Water. Journal of American Water Works Association, vol 82, nro 12, s. 76-81.

Lahoussine-Turcaud V. et al. 1990 b. Fouling in Tangential-Flow Ultrafiltration: The Effect of Colloid Size and Coagulation Pretreatment. Journal of Membrane Science, vol 52, s. 173-190.

Laine E. 1998. Kemira Chemikals. Puhelin haastattelu 3.9.1998.

Lartiges B. S. et al. 1995. Optimising flocculant demand by following floc size distribution. Journal of Water Supply Research and Technology, vol 44, nro 5, s. 219-223.

Licskó I. 1997. Realistic Coagulation Mechanisms in the Use of Aluminium and Iron (III) Salts. Water Science and Technology, vol 36, nro 4, s. 103-110.

Milton J. S., Arnold J. C. 1995. Introduction to Probability and Statistics. Principles and Applications for Engineering and the Computing Sciences. 3. painos. Mc Graw-Hill. 811 s.

Montgomery D. C. 1984. Design and Analysis of Experiments. 2. painos. New York, John Wiley & Sons. 649 s.

Morris J. K., Knocke W. R. 1984. Temperature Effects on the Use of Metal-Ion Coagulants for Water Treatment, vol 76, nro 3, s. 74-79.

Nilson R. 1990. Residual Aluminium Concentration in Drinking Water After Treatment with Aluminium or Iron Salts. Teoksessa: Hahn H. H., Klute R. (toim). Chemical Water and Wastewater Treatment. Berlin, Springer-Verlag. s. 399-410.

Pyrhönen T. 1998. Saostuksen tehostaminen talousveden valmistuksessa. Otaniemi, Teknillinen korkeakoulu, Sarja B. 142 s.

Redondo J. A., Lomax I. 1997. Experiences with the pretreatment of raw water with high fouling potential for reverse osmosis plant using FILMTEC\*\* membranes. Desalination, vol 110, s. 167-182.

Reiss C. R., Taylor J. S. 1995. Prediction of Nanofilter Productivity Decline Using Fouling Indices. Proceedings 1995 AWWA Membrane Technology Conference. Reno, Nevada, August 13-16, 1995. s. 433-449.

RIL 116. 1978. Vedenpuhdistamoiden suunnitteluohjeet. Vammala, Suomen Rakennusinsinöörien Liitto. 165 s.

Schippers J. C., Verdouw J. 1980. The Modified Fouling Index, a Method of Determining the Fouling Characteristics of Water. Desalination, vol 32, s. 137-148.

SFS 3021. 1979. Veden pH-arvon määrittäminen. Suomen standardisoimisliitto. 4 s.

SFS 3028. 1976. Veden raudan määrittäminen. Fotometrinen menetelmä. Suomen standardisoimisliitto. 4 s.

SFS 3036. 1981. Veden kemiallisen hapen kulutuksen ( $\text{COD}_{\text{Mn}}$ -arvon tai  $\text{KMnO}_4$ -luvun) määrittäminen. Hapetus permanganaatilla. Suomen standardisoimisliitto. 5 s.



SFS 5736. 1992. Veden happoliukoisen alumiinin määrittäminen. Fotometrinen menetelmä. Suomen standardisoimisliitto. 6 s.

SFS-EN 1484. 1997. Vesianalyysi. Ohjeita orgaanisen hiilen kokonaismäärän (TOC) ja liuenneen orgaanisen hiilen (DOC) määrittämiseen. Suomen standardisoimisliitto. 15 s.

SFS-EN 27027. 1994. Veden laatu. Sameuden määrittäminen. Suomen standardisoimisliitto. 11 s.

Shankararaman, C. et al. 1997. Effect of pretreatment on surface water nanofiltration. Journal of American Water Works Association, vol 89, nro 10, s. 77-89.

Suratt W. B. 1993. Pretreatment for membrane processes. Proceedings 1993 AWWA Membrane Technology Conference. Baltimore, Md. August 1-4, 1993. s. 9-22.

Tambo N. 1990. Optimization of Flocculation in Connection with Various Solid-Liquid Separation Processes. Teoksessa: Hahn H. H., Klute R. (toim.). Chemical Water and Wastewater Treatment. Berlin, Springer-Verlag. s. 17-32.

Taylor S. J., Jacobs E. P. 1996. Reverse Osmosis and Nanofiltration. Teoksessa: Mallevialle J., Odendaal P. E., Wiesner M. R. (toim.). Water Treatment Membrane Processes. New York, USA, McGraw-Hill. s. 9.1-9.70.

Van Der Vaart, D. R., Stahel, E. P. 1988. An Investigation of the Modified Fouling Index as a Test for Plugging Potential of Pretreated Seawater. Desalination, vol. 68, s. 45-56.

Ventresque C. et al. 1997. Nanofiltration: from prototype to full scale. Journal of American Water Works Association, vol. 89, nro 10, s. 65-76.

Wiesner M. R., Aptel P. 1996. Mass Transport and Permeate Flux and Fouling in Pressure-Driven Processes. Teoksessa: Mallevialle J., Odendaal P. E., Wiesner M. R. (toim.). Water Treatment Membrane Processes. New York, USA, McGraw-Hill. s. 4.1-4.29.

Wiesner M. R., Buckley C. A. 1996. Principles of Rejection in Pressure-Driven Membrane Processes. Teoksessa: Mallevalle J., Odendaal P. E., Wiesner M. R. (toim.). Water Treatment Membrane Processes. New York, USA, McGraw-Hill. s. 5.1-5.17.

Wiesner M. R., Clark M. M. 1989. Membrane Filtration of Coagulated Suspensions. Journal of Environmental Engineering, vol 115, nro 1, s. 20-40.

Wiesner M. R., Laine J-M. 1996. Coagulation and Membrane Separation. Teoksessa: Mallevalle J., Odendaal P. E., Wiesner M. R. (toim.). Water Treatment Membrane Processes. New York, USA, McGraw-Hill. s. 16.1-16.12.

5910. 1995. UV-absorbing Organic Constituents. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19 th Edition. USA. s. 5-60 - 5-62.

Koeaika  
Kemikaali  
Kemikaalilans

3.12.1998  
Finnferri  
91 mg/l

MFI

	sarja 1	sarja 2	sarja 3	keskiarvo
koetilanne				
veden T, c	13	15	16	
viskositeetti	0,00121	0,00115	0,00112	
paine, psi	30	30	30	
standardtilanne				
veden T, C	20	20	20	
viskositeetti	0,001	0,001	0,001	
paine, psi	30	30	30	
Kulmakerroin	6,18	7,22	7,75	
MFI	5,107438	6,278261	6,919643	6,101781

SDI

	sarja 1	sarja 2	sarja 3	keskiarvo
suodatus- aika				
ti	27	22	24	
tf	74	73	76	
sd	12,7027	13,9726	13,68421	13,45317
tarkistus	63,51351	69,86301	68,42105	

aika (t)	s	paino	lampotila	Tilavuus	V <sub>tot</sub>	tV <sub>tot</sub>	s/l	paino	lampotila	Tilavuus	V <sub>tot</sub>	tV <sub>tot</sub>	s/l
0	0	0,005		0,004998		0,004998		0,005		0,004994		0,004994	
30	30	0,555	12	0,554723	0,549725	54,57274		0,615	15	0,614447	0,609451	49,22463	
60	60	1,055		1,054473	1,049475	57,17144		1,14		1,138974	1,133979	52,91106	
90	90	1,51	13	1,509064	1,504066	59,83779		1,61	15	1,608551	1,603556	56,12528	
120	120	1,925		1,923807	1,918809	62,53879		2,04		2,038164	2,033169	59,02118	
150	150	2,3	13	2,298574	2,293577	65,40004		2,42	15	2,417822	2,412827	62,16775	
180	180	2,645		2,64336	2,638363	68,22413		2,78		2,777498	2,772503	64,9233	
210	210	2,96	14	2,95775	2,952753	71,12007		3,1	15	3,09721	3,092215	67,91249	
240	240	3,25		3,24753	3,242533	74,01622		3,395		3,391945	3,386949	70,86023	
270	270	3,515	15	3,511837	3,506839	76,99241		3,66	16	3,65623	3,651235	73,94759	
300	300	3,755		3,751621	3,746623	80,07211		3,905		3,900978	3,895982	77,0024	
330	330	3,975		3,971423	3,966425	83,19835		4,13		4,125746	4,120751	80,0825	
360	360	4,165		4,16071	4,155713	86,62774		4,32		4,314816	4,309821	83,53016	
390	390	4,345	16	4,340525	4,335527	89,95446		4,49	17	4,484612	4,479617	87,06102	
420	420												
450	450												
480	480												
510	510												
540	540												
570	570												
600	600												
630	630												
660	660												
690	690												
720	720												
750	750												
780	780												
810	810												
840	840												
870	870												
900	900												



